Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht - Karls - Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl. Chem. Dietmar Harald Muck

-aus Neumarkt-

Tag der mündlichen Prüfung 10.12.2001

Untersuchung der Herstellungsbedingungen von durch Gasphasenabscheidung hergestellten Platinnanocluster und die chemische Modifizierung von Polymeroberflächen

Gutachter: Prof. Dr. Gerhard K. Wolf
Prof. Dr. Hans Peter Latscha

EINSATZBEREICHE UND FUNKTIONSWEISE DER IONENSTRAHLQUELLE MF-IS 40 **180**

Übersicht

Ausgangspunkt und Zielsetzung dieser Arbeit ist die Oberflächenmodifikation von Materialien mittels Ionenstrahlen im Hinblick auf Mikro- und Nanostrukturierung. Dabei wurden zum einen die Parameter für die Bildung von Platinnanoclustern in einer Siliziumdioxidmatrix untersucht, zum anderen Oberflächenmodifikationen von Polymeren am Beispiel von Polyethersulfon (PES) im Hinblick auf eine chemische Mikro-Strukturierung mit den Reaktivgasen Ammoniak und Sauerstoff durchgeführt. Hierfür wurde eine Niederenergie Ionenstrahlquelle mit Extraktionsenergien bis 1000 eV vom Typ der Kaufmanquelle entwickelt. Desweiteren wurden orientierende Untersuchungen mit einer massenselektiven Ionenstrahlquelle (RAH 20 der Fa. Jenion), mit dem Ziel durchgeführt reaktive Zwischenprodukte organischer Substanzen im Plasma herzustellen und sie auf einem Target abzuscheiden. Von Interesse waren hierbei die unter Nichtgleichgewichtsbedingungen entstandenen Produkte. Leider stand die Ionenquelle als Leihgabe der Fa. Jenion nur sehr kurz zur Verfügung.

Zunächst wurden die Bedingungen zur Bildung von Clustern am System Ti/SiO_2/SiO_2,Pt untersucht. Zum besseren Verständnis: Auf einem Titantarget wurden 300 nm SiO_2 mit einem I/A (Ionen zu Atomen) von 0,04 aufgedampft und anschließend 30 nm SiO_2/Pt in einem durch die Schwingquarze festgelegten Verhältnis abgeschieden. Dabei wurde zunächst der Einfluss der Energie auf die Bildung von Nanoclustern bei einem konstanten I/A von 0,04 untersucht. Die Energie wurde von 1,5 keV über 3,0 keV und 6,0 keV auf 12 keV verändert. Zusätzlich wurden die Proben thermisch ausgeheilt. Neben dem Einfluss der Energie und der thermischen Ausheilung auf die Bildung von Nanoclustern wurde auch der Einfluss des I/A untersucht. Hierzu wurden zwei Energien, 6 keV und 1,5 keV herausgegriffen. Die Festlegung auf diese Energien erfolgte aus zwei Gründen. Die erste Grenze wurde durch die minimale Extraktionsenergie der MuCIS Ionenstrahlquelle von 1,5 keV bestimmt. Die andere Grenze wurde durch die Leistung der Elektronenstrahlverdampfer und damit durch die Aufdampfrate bestimmt. Die Ionenquelle liefert bei 12 keV so hohe Ionenströme, dass eine Einstellung kleiner I/A Verhältnisse nicht mehr möglich ist.

Im Ergebnis zeigte sich, dass das I/A Verhältnis einen weitaus größeren Einfluss auf die Clusterbildung hatte als die Energie. Zum einen kann man die Clusterbildung bei einer bestimmten Energie einstellen, zum anderen lässt sich durch die Variation des I/A die Clustergröße variieren. Der Einfluss des I/A ist dabei auch deutlich größer als der der Temperatur beim thermischen Ausheilen der Proben. Für niedrigere Energien oder aber kleine SiO_2/Pt-Verhältnisse war keine thermische Ausheilung zum Auftreten von Clustern nötig. Bei höheren Energien und einem relativ hohen SiO_2/Pt-Verhältnis musste allerdings thermisch ausgeheilt werden, und zwar um so höher und länger, je höher die Ionenenergie beim IBAD-Prozess war. Die Clustergröße betrug ungefähr 100 nm. Bei niedriger Ausheilungstemperatur (250°C) war die Clustergröße relativ klein (100 nm) und stieg bei höherer Temperatur (400°C) auf bis zu 2 µm. Bei langer Ausheilungsdauer (4 h) bildeten sich aus den Clustern Nadeln. Demgegenüber war die Größenverteilung bei Variation des I/A geringer. Sie variierte zwischen 20-500nm. Desweiteren zeigte sich eine Abhängigkeit zwischen I/A und der Abweichung in der Clustergröße. So war die Abweichung in der Clustergröße bei einem hohen I/A (>0.1) ebenfalls hoch. Sie wurde mit kleiner werdendem I/A (<0.05) immer geringer, so dass man sogar von einer einheitlichen Clustergröße sprechen konnte (I/A=0.005).

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Microstrukturierung von Polymeren untersucht. Als zu modifizierender Kunststoff wurde hier Polyethersufon (PES) gewählt. Polyethersulfon ist ein Kunststoff, der viele positive Eigenschaften, wie z.B. sehr geringe Wasseraufnahme, hohe Beständigkeit gegen den Angriff von Chemikalien, physiologische Unbedenklichkeit und gute Ver- und Bearbeitbarkeit, besitzt sowie thermisch sehr stabil ist. PES bietet deshalb unter den Thermoplasten einen besonders breiten Anwendungsbereich. Demgegenüber steht der Nachteil des relativ unpolaren Charakters der Oberfläche. Um diesen Nachteil zu beseitigen, werden in der Technik die verschiedensten Wege beschritten. Diese Behandlungen bewirken eine starke Haftungsverbesserung, bereiten jedoch auch Entsorgungsprobleme, oder führen zu einer unerwünschten Aufrauhung.

Die Oberflächenmodifikation mittels Ionenstrahlen bietet hier eine umweltfreundliche Methode zur Veränderung von Polymeroberflächen. Zudem können reaktive Gruppen eingebracht werden, die dann für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen.

Für diesen Zweck wurde eine Quelle, in Anlehnung an das Prinzip von Kaufman, entwickelt. Zielsetzung war, die Quelle so zu bauen, dass sie selbst bei niedrigen Extraktionsenergien noch Ströme im Mikroamperebereich liefert. Die Ionenstrahlquelle MF-IS 40 kann für alle Ionenstrahlätz- und Ionenstrahldepositionsverfahren eingesetzt werden. Anwendungsbeispiele sind:

- Ionenstrahlätzen mit Inert- und Reaktivgasen
- Ionenstrahlsputtern und ionenstrahlgestützte Beschichtungsverfahren
- Ionenstrahlreinigungsprozesse.
- Abscheidung reaktiver Molekülionen

Durch die Glühkathode gibt es Einschränkungen beim Betrieb mit reaktiven Gasen, die sich jedoch hauptsächlich in einer Verringerung der Standzeit gegenüber dem Betrieb mit Inertgasen äußern.

Die Funktionsweise ist dabei die folgende. Das Arbeitsgas wird über einen Gasflussregler in die Entladungskammer geleitet. Eine geheizte Kathode aus Wolframdraht (Durchmesser 0,3 mm) erzeugt durch Glühemission Elektronen, die durch das zwischen Kathode und Anode anliegende Potential (zum Zünden des Plasmas 150 V) in Richtung Anode beschleunigt werden und in der Entladungskammer befindliche Atome des Arbeitsgases ionisieren. Zwischen Anode und Kathode wird eine unselbständige Niederdruck-Bogenentladung gezündet, das Plasma füllt die Entladungskammer aus. Die gesamte Entladungskammer einschließlich des Plasmas liegt auf einem gegenüber Masse positiven Potential von bis zu 2000 V.

Das in der Entladungskammer brennende Plasma bildet zu allen angrenzenden Flächen eine Plasmagrenzschicht aus. Zu dem unmittelbar an die Entladungskammer angrenzenden Extraktionsgittersystem (bestehend aus Screen- und Acceleratorgitter) diffundieren auf Grund der Potentialverhältnisse hauptsächlich positive Ladungsträger. Diese werden durch die zwischen den beiden Gittern anliegende Potentialdifferenz von bis zu -2000 V abgesaugt (Screengitter liegt annähernd auf Plasmapotential von bis zu +2000 V, Acceleratorgitter auf Massepotential). Darüber hinaus kann an das Acceleratorgitter ein zusätzliches Potential von bis zu -1000 V angelegt werden, so dass die Gesamtpotentialdifferenz zum Absaugen der Ionen aus dem Plasma bis zu 3000 V betragen kann, die Ionenenergie der Ionen des Strahls in eV am Target aber nur der Potentialdifferenz zwischen Screengitter und Massepotential entspricht. Die beiden gegenpolig

vorgespannten Gitter bilden ein ionenoptisches System, das neben der Plasmagrenzschicht die Verteilung der Ionen im Strahl bestimmt.

Neben der Quelle wurde auch das Vakuumsystem, die Gasversorgung und die elektrische Versorgung der Quelle entworfen und realisiert. Von der Quelle wurden zweidimensionale Ionenstrahlprofile aufgenommen. Hierzu wurde ein Faradaycup auf einen, in den beiden senkrecht zum Ionenstrahl stehenden Raumachsen beweglichen Tisch montiert. Über Schrittmotoren konnte die Position des Faradaycups verändert werden. Es zeigte sich, dass die Quelle die Anforderung, Ionenströme im Mikroamperebereich bei niedrigen Extraktionsenergien (50-100 eV) zu liefern, erfüllte.

Im Rahmen der Herstellung der Platinnanocluster wurde ,zur Kostenminimierung, ein Verfahren zum Recycling der goldbeschichteten Schwingquarze entwickelt. Hierbei wurde zunächst die Oberfläche der Quarze in Königswasser gereinigt. Es zeigte sich, dass die Bedampfung mit 400 nm Gold bei 2,5 nm/s das Optimum zwischen Zeit, Ausbeute und Beständigkeit der Schicht darstellte. Es wurden ein Quarzhalter sowie eine Beschichtungsapparatur entwickelt, um eine möglichst große Anzahl an Schwingquarzen in einer möglichst kurzen Zeit bei minimalem Goldverbrauch zu beschichten.

PES wurde dazu mit NH_2^+- und O_2^+- Ionen bestrahlt. Die modifizierten Oberflächen wurden zunächst mit dem Kontaktwinkelverfahren auf ihre Benetzungseigenschaften hin untersucht. Es zeigte sich, dass im Fall von Ammoniak eine deutliche Veränderung des gemessenen Kontaktwinkels in Abhängigkeit von der Ionendosis zu finden ist. Bei Ionendosen von 10^{15} bis 10^{16} Ionen/cm^2 wird der Kontaktwinkel kleiner als der der unbehandelten Oberfläche. Dies wird auf die Ausbildung polarer Gruppen auf Oberfläche zurückgeführt. Bei hohen Ionendosen $5*10^{16}$ bis 10^{17} Ionen/cm^2 wird der Kontaktwinkel größer als der der unbehandelten Probe. Dies wird auf Sputtereffekte zurückgeführt. Im Fall von Sauerstoff zeigte sich, dass keine Tendenz der Veränderung des Kontaktwinkels auftrat. Dies wird auf Wasserstoffabspaltung und Vernetzung bis hin zur Carbonisierung zurückgeführt.

Um genauere Aussage über die Oberflächenveränderung machen zu können, wurden Röntgenphotoelektronenspektren aufgenommen. Dabei war es infolge von Ausgasung problematisch, das für die Messung notwendige Druck zu erhalten. Bei den XPS-Messungen bestätigte sich der bei den Kontaktwinkeln festgestellte Trend. Der höchste Anteil an eingebauten N-Atomen wies die Probe mit einer Ionendosis von 10^{16} Ionen/cm^2 auf, dicht gefolgt von der mit 10^{15} Ionen/cm^2. Demgegenüber wiesen die Proben mit einer höheren Extraktionsenergie deutlich weniger N auf. Hierbei zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit von der Ionenenergie sowie der Ionendosis. Bei der Bestrahlung mit Sauerstoff lässt nur die Probe mit der geringsten Ionendosis auf eine Einlagerung von Sauerstoff in das Kohlenstoffgerüst schließen, allerdings lässt sich hieraus keine eindeutige Aussage über die Menge des eingelagerten Sauerstoffs machen. Bei allen anderen Proben wird auf eine durch die Bestrahlung erfolgende Zerstörung des Polymeren durch Wasserstoffabspaltung, Vernetzung und Carbonisierung der Probenoberfläche geschlossen.

Wichtigstes Ergebnis dieser Untersuchungen war, dass sich bei geeigneter Wahl der Bedingungen reaktive, auf niedrige Energien beschleunigte Ionen chemisch an ein Polymer anlagern können. Diese reaktiven Gruppen stehen dann für Oberflächenreaktionen mit gasförmigen Reaktionspartnern zur Verfügung.

Einleitung und Zielsetzung

Die Arbeit enthält zwei miteinander verbundene Fragestellungen. Zum einen sollte die während der Diplomarbeit begonnene Forschung im Bereich der Nanocluster weitergeführt werden. Zum anderen sollten Oberflächen chemisch modifiziert und strukturiert werden. Hierfür wurde eine Niederenergieionenstrahlquelle entwickelt und aufgebaut, die selbst bei kleinen Extraktionsenergien noch Ströme im Mikroamperebereich liefert.

Das Faszinierende im Fall von Nanoclustern ist, dass im Bereich dieser kleinen Strukturen gravierende Abweichungen zu den Festkörpereigenschaften auftreten können. Nanocluster werden aufgrund ihrer einzigartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften von großem technologischen Interesse sein. Aus Experimenten in der Gasphase ist bekannt, dass Cluster sehr spezielle, größenabhängige Eigenschaften haben. Die Deposition der Nanopartikel auf einer Oberfläche macht die vielfältigen Eigenschaften der Cluster technisch nutzbar und das chemische und physikalische Verhalten der Oberfläche könnte sich nahezu beliebig einstellen lassen. Im Paper von Heiz aus dem Jahr 1998[1] wird der Einsatz von kleinen Übergangsmetallclustern zum Bau neuartiger Katalysatoren vorgeschlagen. Durch die Variation der Clustergröße kann man die elektronische Struktur so festlegen, dass die gewünschte Reaktion eintritt. Dieser Effekt übersteigt die seit langem bekannte und in vielen technischen Verfahren genutzte Aktivitätserhöhung von Katalysatoroberflächen durch Aufrauhung. Den schwierigsten Teil stellt hierbei aber zweifellos die Herstellung der Cluster, in der gewünschten Größe und Oberflächenverteilung, an der Oberfläche dar.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, unter welchen Bedingungen durch IBAD-Technik (ionenstrahlgestützte Beschichtung, engl.: Ion Beam Assisted Deposition) Platinnanocluster einer definierten Größe, mit einer möglichst definierten Größenverteilung, erzeugt werden können.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Oberflächenmodifikation von Kunststoffen. Die Oberflächenmodifikation nimmt in der heutigen Zeit eine immer bedeutendere Stellung im Bereich der Werkstofftechnik ein. Bei modernen Werkstoffen besteht oft der Wunsch, Volumen- und Oberflächeneigenschaften unabhängig voneinander zu wählen und so ein optimales, wirtschaftlich interessantes Produkt zu kreieren. Oft muss deshalb ein kostspieliger Werkstoff gewählt werden, weil ein anderer, preiswerterer Werkstoff die geforderten Oberflächeneigenschaften nicht bieten kann. Als Kunststoff wurde hier Polyethersufon (PES) gewählt. Polyethersulfon ist ein Kunststoff, der viele positive Eigenschaften, wie z.B. sehr geringe Wasseraufnahme, hohe Beständigkeit gegen den Angriff von Chemikalien, physiologische Unbedenklichkeit und gute Ver- und Bearbeitbarkeit, besitzt sowie thermisch sehr stabil ist. Polyethersulfon bietet deshalb unter den Thermoplasten einen besonders breiten Anwendungsbereich, angefangen beim Einsatz in der Elektronik und Elektrotechnik, dem Fahrzeug- und Apparatebau, dem Spritzgießen von Haushaltswaren bis hin zur Verwendung als Membran in der Medizintechnik oder in der Getränkeindustrie.

Demgegenüber steht der Nachteil des relativ unpolaren Charakters, wodurch sich Produkte aus Polyethersulfon schlecht lackieren, bedrucken und verkleben lassen. Um diesen Nachteil zu beseitigen, werden in der Technik die verschiedensten Wege beschritten. Durch eine

Pfropfcopolymerisation mit Vinylacetat oder Acrylsäure werden die Haftungseigenschaften wesentlich verbessert. Eine weitere Möglichkeit bieten die chemischen Oberflächenbehandlungen, zu denen das Beizen in Chromschwefel- oder Phosphorsäure bzw. das Vorbehandeln mit Lösungsmitteln gehören. Diese Behandlungen bewirken eine starke Haftungsverbesserung, bereiten jedoch auch Entsorgungsprobleme. Durch mechanisches Aufrauhen (Strahlen, Schmirgeln) oder durch eine thermische Vorbehandlung (Beflammen) können Kunststoffoberflächen ebenfalls modifiziert werden, jedoch ist für viele Anwendungen eine starke Aufrauhung unerwünscht.

Zur Modifizierung von Oberflächeneigenschaften werden zunehmend auch umweltfreundliche physikalische Methoden verwendet. Unter den physikalischen Verfahren sind solche Verfahren zu verstehen, mit denen trocken und berührungslos eine Oberfläche modifiziert oder beschichtet werden kann. Der gewünschte Effekt wird dabei auf physikalischem Weg ausgelöst und die Oberfläche bleibt “kalt”. Es werden Oberflächenmodifizierungen durchgeführt, ohne die positiven Basiseigenschaften der Kunststoffe zu verändern. Zu diesen Verfahren zählt die Niederdruckplasma-Technologie oder die Bestrahlung mit reaktiven Ionen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob mit Hilfe Ionenstrahltechnologie gezielt die Oberfläche in Richtung der gewünschten Effekte verändert werden kann. Hierzu wurde eine Niederenergieionenstrahlquelle entwickelt und aufgebaut. Fernziel ist dabei die Oberfläche derart zu verändern, dass eine definierte Mikro- Oberflächenstrukturierung realisierbar ist, sei es durch fokussierte Rasterbestrahlung oder durch Bestrahlung mit Hilfe einer Maske.

1. Plasma

Eine Ionenquelle überführt ein Arbeitsgas in den Plasmazustand und extrahiert dann die Ionen aus ihrer Plasmakammer über ein Linsensystem. Aus diesem Grund beschäftigen wir uns zunächst mit dem Plasma.

1.1. Überblick

Wird ausreichend Energie in Gase eingebracht, so können die Elektronen vom Neutralteilchen getrennt und die Materie somit ionisiert werden. In einem Volumenbereich befinden sich nun Ionen, Elektronen und Neutralatome in einer bestimmten Anzahldichte und mit einem bestimmten Energieinhalt. Liegt nun in dieser Volumeneinheit keine Raumladung vor, d.h. ist der Volumenbereich nicht geladen, so spricht man von **Quasineutralität**. *Ionisierte Materie im Zustand der Quasineutralität heißt* ***Plasma***. Der überwiegende Anteil der uns bekannten Materie liegt im Plasmazustand vor (interstellarer Raum und Sterne).

Um Materie in den Plasmazustand zu überführen, werden unterschiedliche Formen der Leistungszufuhr verwendet, beispielsweise

- stationärer oder kurzzeitiger Stromdurchgang durch Gase (ohmsche Aufheizung, Gasentladung)
- Strahlung aus Hochfrequenz- und Mikrowellensendern bzw. aus Lasern
- schnelle Kompression von Gasen in Stoßwellen und
- chemische Reaktionen (Flammenionisation)
- Kernreaktionen

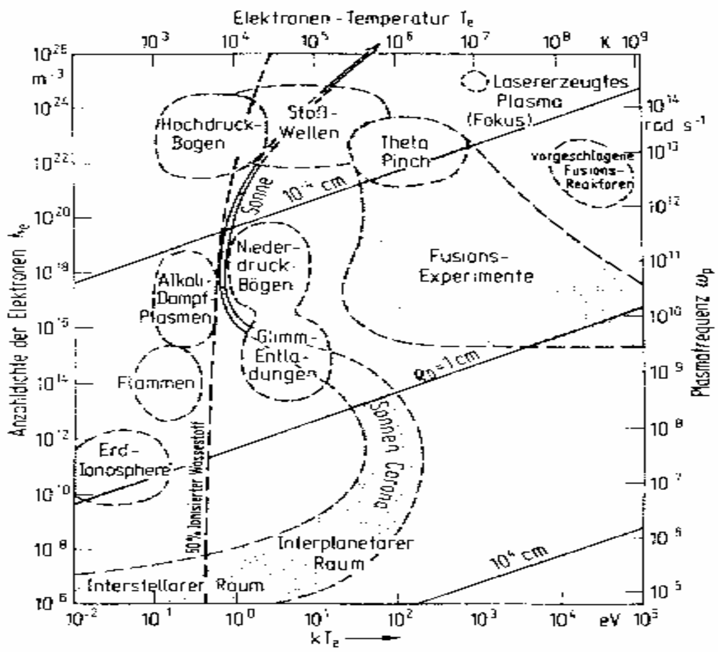


Abb.1.1 Ungefähre Abgrenzung der verschiedenen Bereiche von T_e und N_e der bisher erzeugten Plasmen und für astrophysikalische Plasmen.

Mit Ionisationsprozessen ist in vielen Fällen eine Aufheizung auf hohe Temperaturen verbunden, diese hohen Temperaturen dürfen jedoch nicht als typische Eigenschaft eines Plasmas angesehen werden. Aufgrund der freien Ladungsträger und wegen ihres hohen Energieinhaltes unterscheiden sich Plasmen in vielen Eigenschaften von den sonstigen Zustandsformen der Materie, sie weisen insbesondere ein besonderes Verhalten in elektrischen und magnetischen Feldern auf. Aufgrund ihrer dielektrischen und magnetischen Eigenschaften sind sie ein besonderes Medium für die Ausbreitung elektromagnetischer und magnetohydrodynamischer Wellen. Plasmen besitzen eigene Transporteigenschaften und können Strahlung vom Hochfrequenz- bis hin zum Röntgenbereich emittieren.

Die meisten Plasmaeigenschaften hängen stark von der Anzahldichte der Teilchen (Elektronen, Ionen, Neutralteilchen) und, sofern die Temperatur definiert ist, von dieser ab. Einen Überblick über die Parameter N_e (die Anzahldichte an Elektronen) und T_e (Elektronentemperatur) der bisher erzeugten Plasmen soll die folgende Abbildung zeigen. Zum Vergleich sind die Plasmaparameter im interstellaren Raum und in der Sonne gegeben.

1.2. Debye-Theorie

Wie bereits erläutert, befindet sich Materie im Plasmazustand, wenn keine Raumladungen im ionisierten Volumenbereich auftreten, die Quasineutralitätsbedingung also erfüllt ist. Dazu muss bei einfacher Ionisation die Anzahl der Elektronen N_e an jedem Ort in der Volumeneinheit gleich der Anzahl der Ionen N_i sein. Somit muss bei mehrfacher Ionisation gelten:

$$N_e = N_{i,1} + 2N_{i,2} + 3N_{i,3} + \ldots = \sum_Z Z N_{i,Z}\,; \quad Z=1, 2, 3,... \tag{1.1}$$

Z ist hierbei die Ladungszahl der Ionen, wobei der Index zur Kennzeichnung der Ionenart (einfache Ionisation: Z=1) dient. Sind negativ geladene Ionen im Plasma vorhanden, so muss deren Ladung und Anzahldichte in der Quasineutralitätsbedingung zusätzlich aufgeschrieben werden.

Wie notwendig die Quasineutralität ist, kann durch folgende Überlegung erklärt werden. Werden in einem größeren Volumenbereich des Plasmas die Elektronen gegenüber den Ionen durch zufällige Vorgänge verschoben, so existiert bereits bei einer kleinen Verschiebung ein recht großes elektrisches Feld. Die potentielle elektrische Energie der Teilchen würde somit beträchtlich größer als die mittlere thermische Translationsenergie (E = 3/2 kT) der Teilchen sein. Dieser Vorgang wird jedoch behindert, da das hervorgerufene elektrische Feld aufgrund der Leitfähigkeit des Plasmas wieder zum Ausgleich der Ladungsträger führt.

Zur quantitativen Behandlung betrachtet man ein Plasma häufig mit Hilfe der Debye-Hückel-Theorie, die zur Beschreibung der Eigenschaften starker Elektrolyte entwickelt wurde. Im Vakuum ist das elektrische Potential in Umgebung eines Elektrons gegeben durch das Coulomb-Potential [$V^{Coul}(r)$]:

$$V^{Coul}(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e}{r} \tag{1.2}$$

Im Plasma treten Abweichungen von dieser Abstandsabhängigkeit auf. Aufgrund der elektrischen Felder umgeben sich Elektronen mit einer statistisch schwankenden Anzahl an positiven Ionen. Analoges gilt für die nähere Umgebung eines positiv geladenen Ions. Diese Ordnung lässt sich grob

mit der in einem stark gestörten Ionenkristall vergleichen. Dies hat zur Folge, dass in sehr kleinen Volumeneinheiten des Plasmas Abweichungen von der Quasineutralität auftreten. Dadurch wird das Coulomb-Potential in nächster Umgebung eines Ladungsträgers stärker abgeschirmt. Im Vergleich liefert das Coulomb-Potential im Vakuum zu große Werte.

Um nun das Plasma zu beschreiben, muss man von einigen Voraussetzungen ausgehen:

- das Plasma sei einfach ionisiert
- die räumlich und zeitlich gemittelte Anzahldichte der Ladungsträger sei $N = N_e = N_i$
- die radiale Verteilung der Anzahldichte der Elektronen ($N_e(r)$) und Ionen ($N_i(r)$) ist bei gegebener Temperatur T durch die Boltzmann-Verteilung bestimmt. Es gilt:

$$N_e(r) = N^{\frac{eV^D(r)}{kT}} \approx N\left(1 + \frac{eV^D(r)}{kT}\right)$$

$$N_i(r) = N^{\frac{-eV^D(r)}{kT}} \approx N\left(1 - \frac{eV^D(r)}{kT}\right)$$

Es herrscht somit eine radiale Verteilung der Raumladungsdichte ρ(r)

$$r(r) = (N_i - N_e)e = -\frac{2Ne^2V^D(r)}{kT} \tag{1.3}$$

Für eine vorgegebene Raumladung lässt sich somit das Potential aus der Poisson-Gleichung ermitteln:

$$\Delta V^D(r) = -\frac{1}{e_0} r(r)$$

$$\frac{d^2V^D(r)}{dr^2} + \frac{2dV^D(r)}{rdr} = \frac{2Ne^2}{e_0 kT} V^D(r)$$

Mit der Bedingung $V^D(r) \rightarrow V^{Coul}(r)$ für $r \rightarrow 0$ ist die Lösung dieser Gleichung:

$$V^D(r) = \frac{e}{4pe_0 r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right) \tag{1.4}$$

wobei r_D die Debye-Länge für ein einfach ionisiertes Plasma ist.

$$r_D = \sqrt{\frac{e_0 k}{e^2}} \sqrt{\frac{T}{2N}} \quad \text{mit}$$

$$\sqrt{\frac{e_0 k}{e^2}} = 69 m^{1/2} K^{1/2} \tag{1.5}$$

Nach Gleichung 1.4 ist im Plasma die Abstandsabhängigkeit 1/r des Coulomb-Potentials durch eine exponentielle Abstandsabhängigkeit überlagert, die in der folgenden Abbildung graphisch dargestellt wird. Die spezielle Abstandsabhängigkeit wird durch die Debye-Länge festgelegt. Sie ist ein Maß dafür, wie wirksam das Coulomb-Potential abgeschirmt wird; die Debye-Länge bestimmt somit die Reichweite der Coulombkräfte im Plasma.

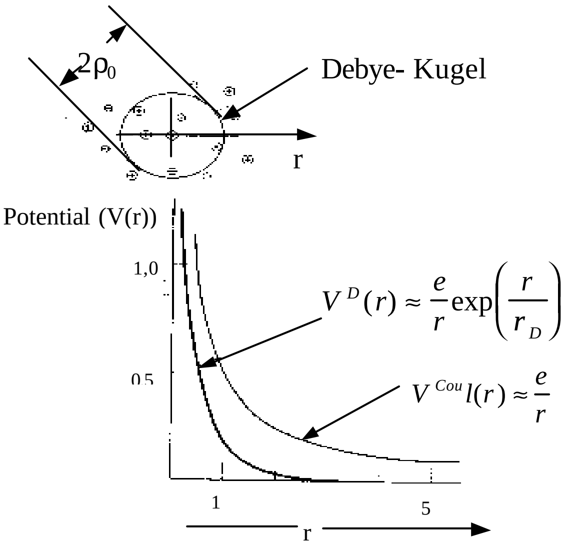


Abb.1.2 Coulomb- und Debye-Potential als Funktion des Abstandes r und der Debye-Länge r_D.

In der Debye-Theorie werden die abgeschirmten Ladungen als kontinuierliche Ladungsverteilung angesetzt (siehe Ansatz Gleichung 1.3). Für die Gültigkeit dieser Theorie muss sich eine nicht zu geringe Zahl an Ladungsträgern N in der Debye-Kugel (Radius r_D)befinden. Es gilt also:

$$\frac{4p}{3}\, r_D^3 N > 1 \tag{1.6}$$

Wird der mittlere Abstand rm der Ladungsträger durch die Bedingung definiert, dass sich in der Kugel mit dem Radius rm im Mittel ein Teilchen aufhält:

$$\frac{4p}{3}\, r_m^3 N = 1 \tag{1.7}$$

so lässt sich die Gleichung 1.6 auch schreiben als:

$$\frac{r_m}{r_D} < 1 \tag{1.8}$$

Der mittlere Abstand der Ladungsträger soll also klein gegenüber der Debye-Länge sein!

Die folgende Abbildung zeigt r_D und r_m als Funktion der Anzahldichte für zwei Temperaturen. Danach ist für Plasmen sehr hoher Anzahldichte der Ladungsträger und niedriger Temperatur Gleichung 1.8 nur noch eingeschränkt gültig. Aus der Betrachtung der Herleitung der Debye-Länge ist zu entnehmen, dass in Plasmabereichen der geometrischen Ausdehnung der Debye-Länge Abweichungen von der Quasineutralität auftreten. Wählt man dagegen einen Plasmabereich, dessen geometrische Ausdehnung groß gegenüber r_D ist, so ist in diesem Bereich die Bedingung der Quasineutralität gut erfüllt. Anderenfalls würde die potentielle elektrische Energie der Ladungsträger über der mittleren thermischen Translationsenergie liegen.

Ein ionisiertes Gas wird dann als Plasma angesehen, wenn die Debye-Länge klein gegenüber dem mittleren Abstand der Ladungsträger ist.

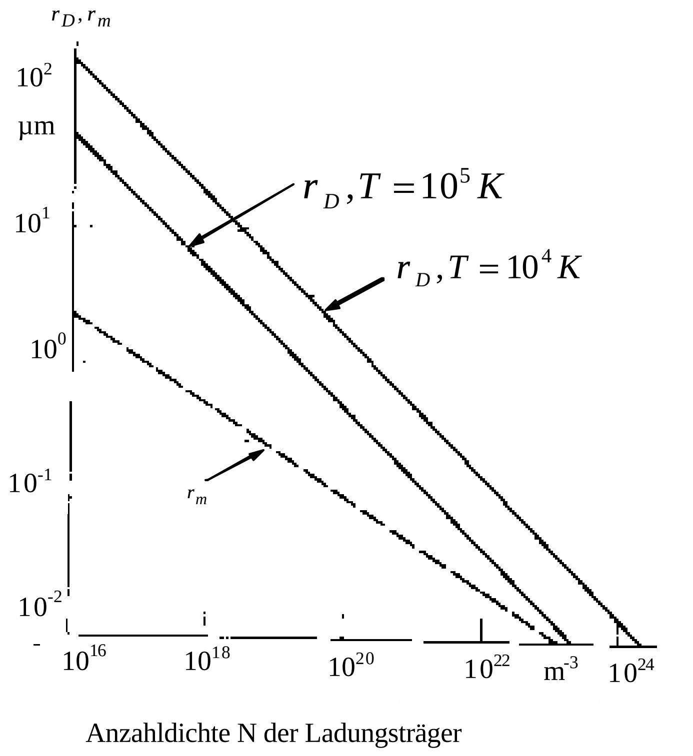


Abb.1.3 Debye-Länge r_D (für $T=10^4$ und $T=10^5$K) und mittlerer Abstand r_m der Ladungsträger als Funktion der Anzahldichte an Ladungsträger.

1.3. Stoßquerschnitt und freie Weglänge

Nähern sich zwei oder mehr Teilchen einander auf ausreichend kleinen Abstand, so tritt eine Wechselwirkung auf, bei der Energie zwischen den Teilchen übertragen werden kann. In Plasmen können zahlreiche Wechselwirkungsprozesse aufgrund der Vielzahl verschiedenartiger Teilchen vorkommen. Insbesondere muss man zwischen elastischen und inelastischen Stößen unterscheiden. Bekanntlich wird im Fall elastischer Stöße nur Translationsenergie ausgetauscht, während bei inelastischen Stößen auch die „innere Energie“ verändert werden kann, d.h. das Teilchen wird angeregt, ionisiert, oder aber es laufen die Umkehrprozesse ab.

Wie häufig ein bestimmter Stoßvorgang im Plasma auftritt, bestimmt neben den Anzahldichten der Stoßpartner und ihrer Geschwindigkeit der Stoßquerschnitt q. Da keine Abhängigkeit des Stoßquerschnittes von der Bewegungsrichtung der Stoßpartner betrachtet werden soll, ist dieser über den gesamten Raumwinkel integriert. Man kann in einer einfachen Modellvorstellung davon ausgehen, dass in einer bestimmten Volumeneinheit die Teilchenart A (Anzahldichte N_A) und die Teilchenart B (Anzahldichte N_B) vorhanden sind. A und B seien starre Kugeln mit dem Radius r_A bzw. r_B. Ihre Relativgeschwindigkeit zueinander sei v_{AB}. A und B stoßen zusammen, wenn der Mittelpunktsabstand der Kugeln maximal r_A+r_B ist. Der Stoßquerschnitt wird somit durch die Kreisfläche

$$q_{AB} = \left(r_A + r_B\right)^2 p$$

bestimmt. Durch folgende Überlegung kann weiter vereinfacht werden: Alle Teilchen der Art B werden als ruhend angenommen, während einem Teilchen A der Radius $r = r_A + r_B$ und die

Geschwindigkeit v_{AB} zugeordnet wird. Das Teilchen A überstreicht in der Zeiteinheit einen Zylinder mit der Grundfläche q_{AB} und dem Volumen $q_{AB}v_{AB}$. In diesem Volumen sind $q_{AB}v_{AB}N_B$ Teilchen der Art B enthalten, mit denen es zusammenstößt. Damit hat man über die Zahl der Stöße u_A, die mittlere Stoßfrequenz ermittelt.

$$u_A = \frac{q_{AB}v_{AB}N_B}{t} \qquad (1.9)$$

Die folgende Abbildung verdeutlicht die Überlegung nochmals:

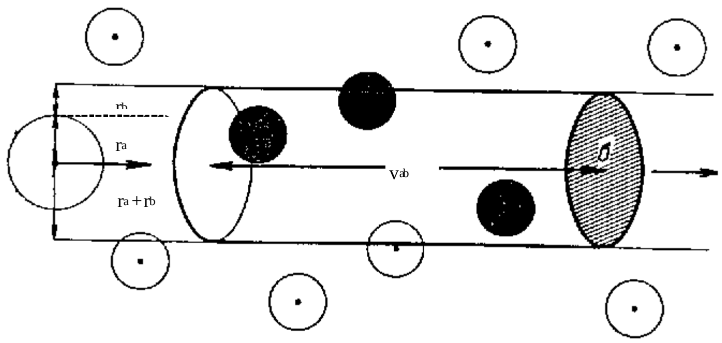


Abb.1.4 Zur Ermittlung der Stoßzahl

Der Reziprokwert ist die mittlere Zeitdauer t_A zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen:

$$t_A = \frac{1}{u_A} = \frac{1}{q_{AB}v_{AB}N_B}$$

Während der Zeit t_A legt das Teilchen A eine freie Weglänge zurück, die mittlere freie Weglänge l_A:

$$l_A = v_{AB}t_A = \frac{v_{AB}}{q_{AB}v_{AB}N_B} = \frac{1}{q_{AB}N_B} \qquad (1.10)$$

Für reale Stoßvorgänge ist das Modell der starren elastischen Kugeln mit konstanten Stoßquerschnitten eine grobe Vereinfachung. Reale Stoßquerschnitte hängen von der Geschwindigkeit der Stoßpartner ab, und diese besitzen im Plasma eine Verteilungsfunktion der Geschwindigkeit ($f(v_{AB})$). Somit ändert sich die Gleichung wie folgt:

$$u_A = N_B \int_{(v_{AB})} q_{AB}(v_{AB}) f(v_{AB}) v_{AB} dv_{AB}$$

mit $< q_{AB} > = \int_{(v_{AB})} q_{AB}(v_{AB}) f(v_{AB}) v_{AB} dv_{AB}$, das häufig als Ratenkoeffizient bezeichnet wird folgt:

$$u_A = \frac{1}{t_A} = < q_{AB} > N_B$$

Damit gilt für die mittlere freie Weglänge l_A:

$$l_A = t_A \int\limits_{(v_{AB})} f(v_{AB}) v_{AB} dv_{AB} = \frac{\int\limits_{(v_{AB})} q_{AB}(v_{AB}) f(v_{AB}) v_{AB} dv_{AB}}{\int\limits_{(v_{AB})} q_{AB}(v_{AB}) f(v_{AB}) v_{AB} dv_{AB}} = \frac{< v_{AB} >}{< q_{AB} v_{AB} > N_B} \qquad (1.11)$$

mit $< v_{AB} > = \int\limits_{(v_{AB})} q_{AB}(v_{AB}) f(v_{AB}) v_{AB} dv_{AB}$

Für die Betrachtung des Plasmas in der Kaufmannquelle sind besonders zwei Prozesse von Bedeutung und sollen nun eingehender untersucht werden: elastische Stöße zwischen Ladungsträgern und Neutralteilchen sowie die Ionisation von Neutralteilchen durch Elektronen.

1.3.1 Ramsauer-Querschnitte

Hierunter versteht man Stoßquerschnitte für elastische Stöße zwischen geladenen Teilchen und Neutralteilchen, wobei der Sonderfall der Stöße zwischen Elektronen und Neutralteilchen herausgegriffen werden soll. Bedingung hierfür ist, dass die Translationsenergie der stoßenden Elektronen klein ist, um Anregungs- und Ionisationsstöße zu unterbinden. Besitzt das Neutralteilchen den gaskinetischen Radius r, das Elektron den Radius r_e, so sollte der Stoßquerschnitt für Elektron-Atomstöße q_{eA}, das zuvor zugrunde gelegte Modell vorausgesetzt, die Größe :

$$q_{eA} = r^2 p \qquad (1.12)$$

haben.

Die Größe dieser erwarteten Werte enthält die folgende Tabelle. Tatsächlich beobachtet man jedoch, dass die Querschnitte sich mit steigender Translationsenergie der Elektronen stark ändern, wie dies in Abbildung 1.5 gezeigt wird.

Element	r $[10^{-10}$m]	$q_{eA} = r^2 p$ $[10^{-20}$m]
H	1,26	4,99
He	1,09	3,73
Ne	1,30	5,31
Ar	1,83	10,50
Kr	2,09	13,70
Xe	2,46	19,00
O_2	1,81	10,30
N_2	1,88	11,10

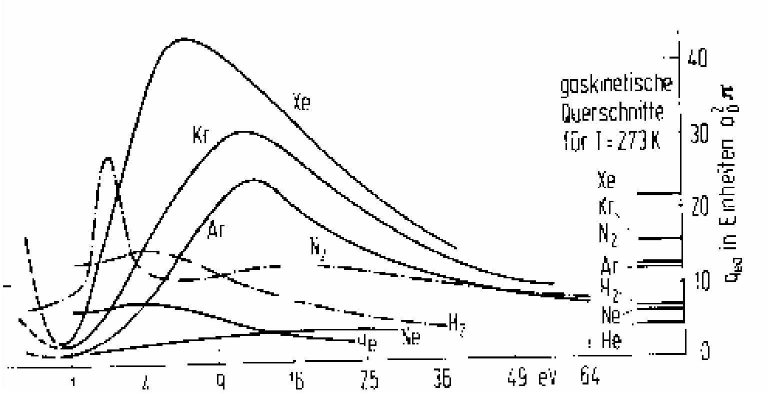


Abb.1.5 Stoßquerschnitte langsamer Elektronen gegenüber Atomen als Funktion der Translationsenergie der Elektronen

Für kleine Translationsenergien haben die Querschnitte bei etwa 1 eV ihren kleinsten Wert. So hat Argon beispielsweise einen im Minimum um den Faktor 40 kleineren Querschnitt als der gaskinetische Querschnitt. Für größere Translationsenergien von einigen eV wiederum nimmt der Querschnitt zu und wird sogar größer als der gaskinetische Querschnitt. Nimmt die Translationsenergie weiter zu, so fällt er beträchtlich unter den gaskinetischen Querschnitt ab. Diese charakteristische Abhängigkeit wird als Ramsauer-Effekt bezeichnet, die Querschnitte bezeichnet man als Ramsauerquerschnitte.

1.3.2 Ionisation von Neutralteichen durch Elektronen

Übersteigt die Translationsenergie der Elektronen die Ionisationsenergie der Atome, so können Ionisationsprozesse auftreten. Der Ionisationsquerschnitt q_e einiger Atome und Moleküle als Funktion der Translationsenergie der Elektronen ist in Abbildung 6 aufgetragen. Die Querschnitte wachsen auch hier oberhalb einer Schwellenenergie an, durchlaufen ein Maximum und fallen oberhalb einer bestimmten Schwellenenergie wieder ab. Für Translationsenergien der Elektronen in der Größenordnung einiger 10 eV führt auch hier meist nur jedes 100. Stoßereignis zur Ionisation.

Im Gegensatz zu stoßenden Elektronen sind stoßende Atome und Ionen bei vergleichbarer Translationsenergie sehr viel weniger wirksam bezüglich einer Ionisation. Der Grund hierfür ist, dass nicht die Energie, sondern die Geschwindigkeit der Teilchen für die Ionisation verantwortlich ist. Da die Masse eines Ions oder Atoms sehr viel größer als die eines Elektrons ist, bedeutet die gleiche Translationsenergie eine sehr viel geringere Geschwindigkeit.

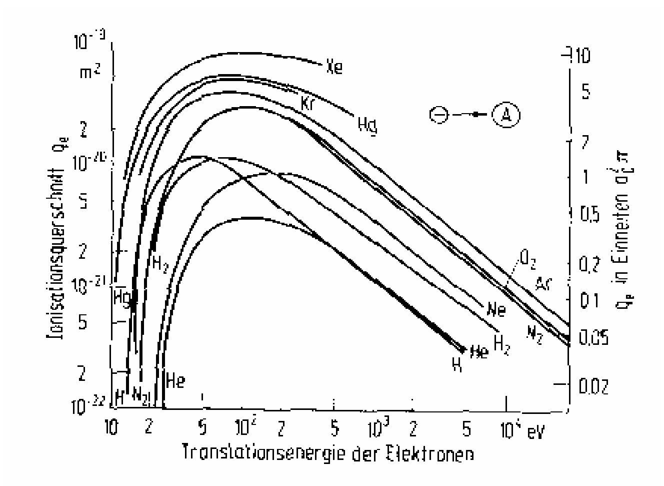


Abb.1.6 Ionisationsquerschnitte einiger Atome und Moleküle für stoßende Elektronen als Funktion der Translationsenergie

1.4. Verhalten des Plasmas in magnetischen Feldern

Die Bewegungsgleichung für Teilchen der Masse m, der Ladung e und der Geschwindigkeit v in einem elektrischen Feld der Stärke E sowie einem Feld der magnetischen Induktion B lautet:

$$m\frac{dv}{dt} = e(E + v \times B) + F \tag{1.13}$$

eE ist hierbei die durch das elektrische Feld hervorgerufene Kraft, $ev \times B$ die Lorentzkraft. In F sind alle übrigen Kräfte zusammengefasst, die auf das Teilchen wirken. Von dieser allgemeinen Bewegungsgleichung aus wird nun der Sonderfall räumlich konstanter, gerader und paralleler magnetischer Feldlinien, wie dies in der verwendeten Kaufmannquelle gegeben ist, diskutiert.

Hierbei ist $F = 0$, $E = 0$ und $B = \text{konstant}$. Das Teilchen wird nun durch die Lorentzkraft senkrecht zu v und B beschleunigt. Die Anfangsgeschwindigkeit des Teilchens soll in eine Komponente senkrecht zu B ($v_\perp$) und eine parallel zu B ($v_\parallel$) zerlegt werden. Es sei zunächst $v_\parallel = 0$,

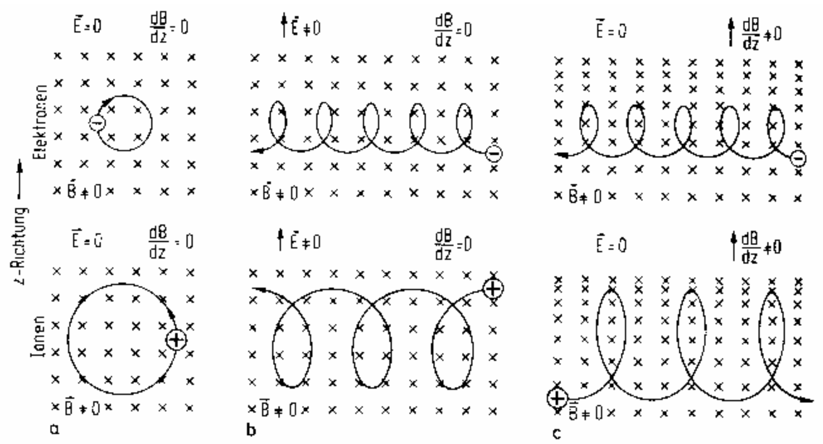
so bewegt sich das Teilchen auf einer Kreisbahn (Gyrationskreis) mit dem Radius r_g. Die Zentrifugalkraft: $\frac{mv_\perp^2}{r_g}$ ist dann gleich der Lorentzkraft: $ev_\perp B$

$$r_g = \frac{mv_\perp}{eB} \tag{1.14}$$

Die Winkelgeschwindigkeit w_g der Ladungsträger auf den Gyrationskreis ist unabhängig von der Geschwindigkeit und hängt für eine Ladungsträgerart nur von B ab.

$$w_g = \frac{v_\perp}{r_g} = \frac{eB}{m} \tag{1.15}$$

Wird jetzt $v_\parallel \neq 0$ angenommen, so bewegt sich das Teilchen auf einer Kreisbahn mit dem Radius r_g und führt gleichzeitig eine Translationsbewegung konstanter Geschwindigkeit $v_\parallel$ aus. Das Teilchen beschreibt somit eine Spiralbahn um die magnetischen Feldlinien und bewegt sich, abhängig vom Vorzeichen von $v_\parallel$, n oder entgegengesetzt zur Feldrichtung und zwar unabhängig vom Vorzeichen der Ionen. Elektronen und Ionen winden sich jedoch im entgegengesetzten Windungssinn um die Feldlinien, wie dies in Abbildung 7 gezeigt ist.



a) keine zusätzlichen Kräfte und Felder $\left(\frac{dB}{dz} = 0, E = 0\right)$
b) senkrecht zu B existiert ein elektrisches Feld E
c) senkrecht zu B gilt $\frac{dB}{dz} = 0$

Abb.1.7 Gyrationsbahnen eines Elektrons und eines Ions im Feld der magnetischen Induktion B

Diese einfache Vorstellung führt zu dem wichtigen Ergebnis, dass wenn sich ein Plasma in einem homogenen Magnetfeld befindet, Ladungsträger nur Bewegungen längs der Feldlinien ausführen und in Richtung senkrecht zu den Feldlinien das Plasma nicht verlassen können.

1.5. Ionisation in einer Entladung

Das Plasma in einer Kaufmanquelle wird durch eine Gasentladung erzeugt. Aus diesem Grunde soll dieser Vorgang näher betrachtet werden.

Bei einer Gasentladung können eine ganze Reihe von Elementarprozessen stattfinden, wie in der folgenden Abbildung gezeigt wird:

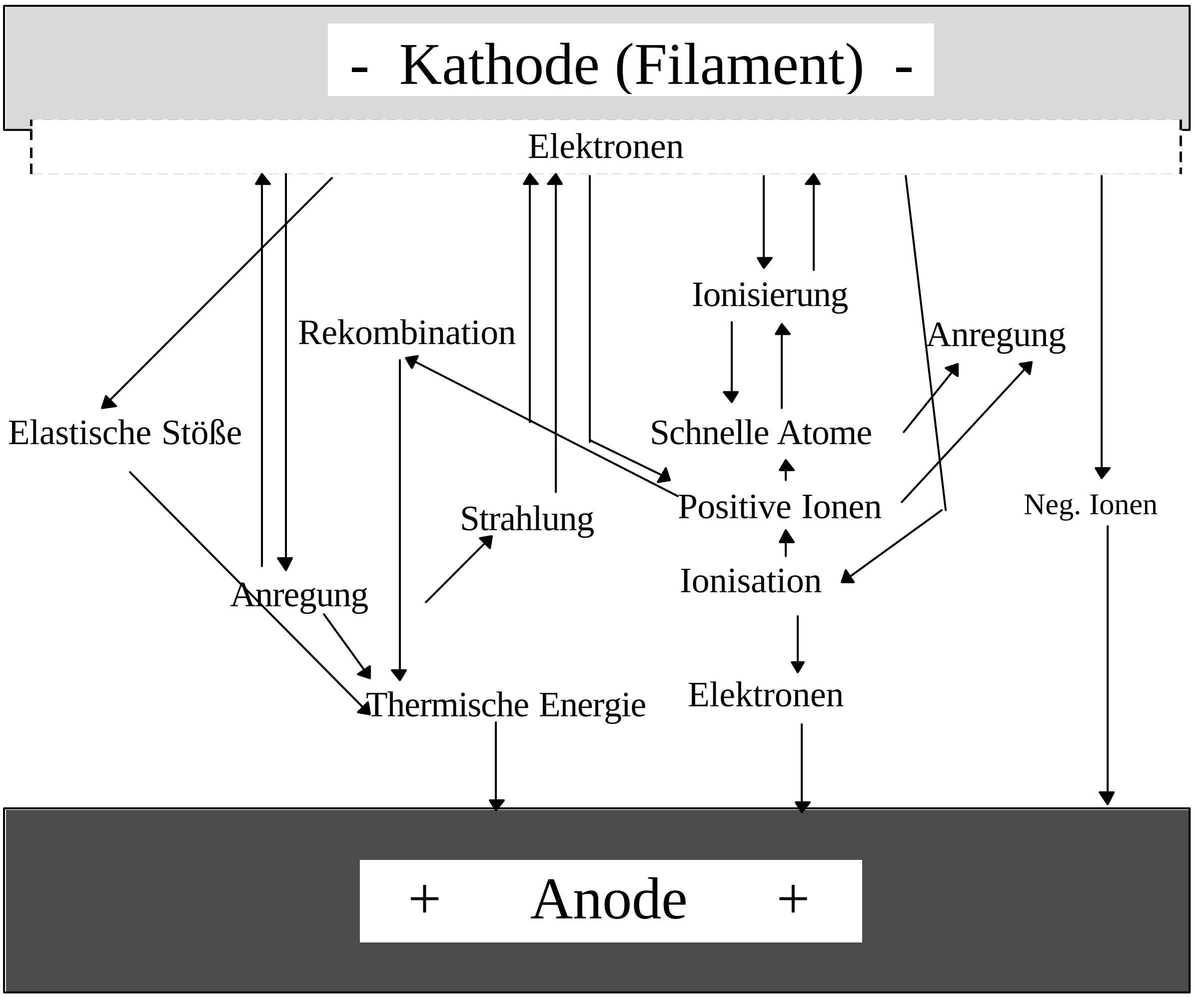


Abb.1.8 Elementarprozesse wie sie in einer Gasentladung ablaufen. Jeder Elementarprozess wird durch einen Pfeil symbolisiert. (Quelle Penning, 1957)

Selbst in dieser einfachsten, halbidealisierten Form bleibt sie ein komplexes Phänomen. Die tatsächlichen Prozesse während einer Entladung sind durch eine Reihe von Faktoren, wie z.B. die Geometrie der Kammer, die Wahl der Kammermaterialien sowie die zu ionisierenden Gase, gegeben.

Die maximale Elektronendichte, die man aus einer auf die Temperatur T erhitzten Metalloberfläche erzielen kann, wird bei gegebener Austrittsarbeit f durch die Gleichung

$$j_e = AT^2 e^{-efkT} \qquad (1.16)$$

wiedergegeben, wobei A und k Konstanten und j_e die Elektronendichte pro cm^2 ist. Theoretisch sollte ein Material mit einer möglichst geringen Austrittsarbeit am geeignetsten für ein Filament sein. Solche Materialien (Wehneltfilament) bestehen z.B. aus mit BaO überzogenen Wolfram und haben den Nachteil eines hohen Sputterkoeffizienten. Aus diesem Grund werden in der Regel Tantal- oder Wolframfilamente verwendet.

Die Maximum- oder Stättigungselektronendichte nach Gleichung 1.16 kann i.d.R. nicht aus einer Kathode im Vakuum herausgezogen werden, da aufgrund der gegenseitigen Abstoßung der aus dem Filament heraustretenden Elektronen der Austritt zunehmend erschwert wird. Dieser Effekt ist als

Raumladungseffekt bekannt. Die Stromdichte eines Systems, bei der eine ebene Kathode und Anode durch die Entfernung d voneinander getrennt sind, wird, bei einem gegebenen Potential V, durch die von Langmuir aufgestellte Gleichung wiedergegeben.

$$j_e = \frac{\sqrt{V^3}}{9pd^2\sqrt{\frac{M}{2e}}} = 2{,}3\times10^{-6}\frac{\sqrt{V}}{d^2}\left[As/cm^2\right] \tag{1.17}$$

Wenn nun eine kleine Gasmenge vorhanden ist, deren Ionisationspotential kleiner als das Anodenpotenzial ist, so können die heraustretenden Elektronen, die in Richtung Anode beschleunigt werden, diese ionisieren und die Raumladung damit herabsetzen. Als Folge würde sich der Elektronenstrom erhöhen. Ist nun ein solches Gas in ausreichender Menge vorhanden, so kann es zu einer permanenten Entladung kommen und die Filamentemission steigt in Richtung des Sättigungswertes. Der Effekt der Raumladung auf die elektrische Feldstärke wird schematisch in der folgenden Abbildung gezeigt. Wären keinerlei Raumladungseffekte vorhanden, so wären, wie in Abb.1.9a gezeigt, die Feldlinien völlig symmetrisch und ein kontinuierlicher Anstieg der Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode zu beobachten. Bei einer negativen Raumladung würde das effektive Extraktionsfeld zwischen Kathode und Anode reduziert werden (Abb.1.9b), während eine positive Raumladung das Extraktionsfeld erhöhen würde (Abb.1.9c). Bei einer Entladung nimmt das Potential in etwa die in Abb.1.9d gezeigte Form an. Der vollständige Potentialabfall scheint dann über eine kürzere Strecke CA' zu erfolgen und das Extraktionsfeld zur Elektronenproduktion ist dann deutlich erhöht.

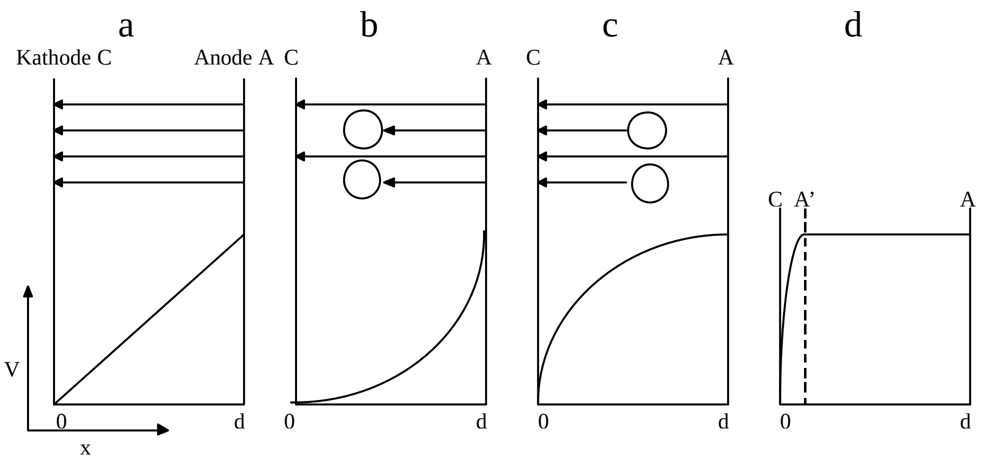


Abb.1.9 Effekt der Raumladung auf die elektrischen Feldlinien und auf den Potentialanstieg zwischen Kathode und Anode

Die Region AA' entspricht dem Plasma der Gasentladung. Hier ist die Teilchendichte an Elektronen und Ionen in etwa gleich, zudem ist der Plasmaraum in etwa feldfrei. Die Teilchendichte ionisierter Partikel hängt von der Natur des Plasmas ab, liegt aber für gewöhnlich zwischen 10^{10} und 10^{14} Ionen/cm^3. Eine der herausragendsten Eigenschaften eines Plasmas ist die Tendenz, trotz wiedriger äußerer Faktoren die elektrische Neutralität zu bewahren. Es passt sich so jedem Fremdkörper an, der nicht das gleiche Potential wie das Plasma besitzt indem es diesen mit einem Ladungsmantel umgibt und sich so effektiv von elektrischen Feldern schützt. Die Dicke solcher

Plasmamäntel hängt von den Entladungsbedingungen und der Probenspannung ab, ist aber i.d.R. wesentlich kleiner als ein Millimeter.

Die folgende Abbildung zeigt die Bildung eines solchen Ladungsmantel bestehend aus Elektronen und Ionen an der Filamentoberfläche.

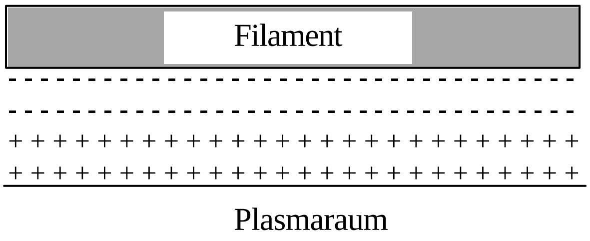


Abb.1.10 Bildung eines Ladungsmantel aus Elektronen und Ionen auf der Filamentoberfläche

An der Plasmagrenze muss das elektrische Feld in etwa Null sein um die Quasineutralitätsbedingung zu erfüllen. Ist die Elektronenemmision aus dem Filament Raumladungsbegrenzt, muss das Feld an der Filamentoberfläche ebenfalls Null sein. Da das Plasma in etwa das Potential der Anode hat, erfolgt der gesamte Potentialabfall der Entladung in der Ionen-Elektronen-Doppelschicht nahe der Kathode. Im Gleichgewicht passieren Elektronen vom Filament her kommend die Doppelschicht in Richtung Plasma, während positive Ionen sich in der entgegengesetzten Richtung bewegen. Die Elektronenkonzentration ist am größten in Nähe der Kathodenoberfläche, wo sie die geringste Geschwindigkeit haben. Ähnlich sieht es mit der positiven Ionenkonzentration in Nähe der Plasmagrenze aus.

Das Potential des Plasmas stellt sich i.d.R. auf ein Potential einige Volt über dem der Anode ein. Auf diese Art kann das Ungleichgewicht der elektrischen Neutralität, wie es durch den Verlust schneller Elektronen an die Anodenwand entsteht, verhindert werden und der größte Teil an Elektronen wird durch die Potentialbarriere, die sich an der Anode bildet, reflektiert. Im Gleichgewicht ist die Anzahl der Elektronen, die energiereich genug sind, um durch die Potentialbarriere zu gelangen, gleich der vom Filament produzierten. Nach Bohm ist die notwendige Bedingung, damit ein stabiles Plasma entsteht, die, dass die kinetische Energie der positiven Ionen der Hälfte der Elektronentemperatur entspricht. Die notwendige Ionenbeschleunigung ist Folge der nicht perfekten elektrischen Abschirmung des Plasmas und der darausfolgenden geringen Durchdringung des Potentials. Die Form des Spannungsgradienten zwischen Plasma und Wand zeigt die folgende Abbildung.

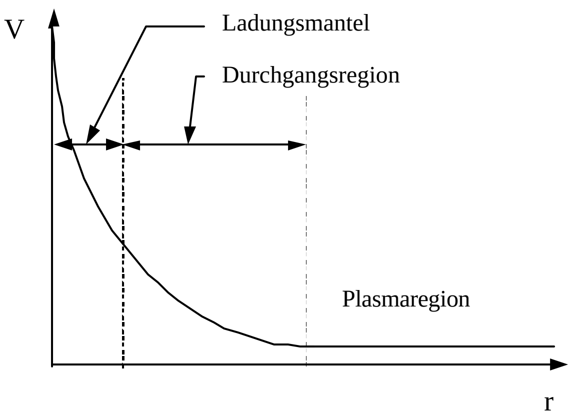


Abb.1.11 Spannungsgradient zwischen Plasma und Anodenwand

Die Stromdichte einfach positiv geladener Ionen (j_+) durch die Plasmagrenze ist in etwa durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$j_+ = n_+ \vec{v}_+ \approx n_+ \sqrt{\frac{kT_e}{M_+}} \left[Ionen / cm^2 / s \right] \qquad (1.18)$$

hierbei ist k die Boltzmann-Konstante n_+ die Teilchenzahldichte positiver Ionen, $\vec{v}$ die wahrscheinlichste Geschwindigkeit positiver Ionen und T_e die Elektronentemperatur. Der genaue Wert der Stromdichte ist abhängig von der Geometrie des Systems und der Art der Entladung, eine häufig benutzte Gleichung ist die 1956 von Kamke und Rose aufgestellte:

$$j_+ \approx n_+ \sqrt{\frac{kT_e}{2peM_+}} \approx 3{,}5 \times 10^{-13} \sqrt{\frac{T_e}{M_+}} \left[mA / cm^2 \right] \qquad (1.19)$$

e ist hierbei die Basis des natürlichen Logarithmus.

Beispiel: Bei einem Ion der Masse 100, einer Elektronentemperatur von 50000 K und einer Ionendichte im Plasma von 10^{12} Ionen/cm^3 würde die Stromdichte in etwa 8 mA/cm^2 betragen.

1.6 Ionenextraktion

Die Stromdichte in einem Plasma ist durch Gleichung 1.19 wiedergegeben. Ähnliche Bedingungen gelten für die Bildung eines Ionenstrahls in Entladungsquellen. Die folgende Abbildung zeigt den Mechanismus der Ionenextraktion aus dem Plasma. Hierbei wurde in die Wand der Plasmakammer ein kleines Loch der Fläche A_0 gemacht und die Ionen mittels einer auf negativerem Potential liegenden Elektrode, die der Einfachheit halber als Faradaykäfig dargestellt ist, extrahiert. Wenn, wie in Abb.12a gezeigt, der Faradaykäfig isoliert ist, so diffundiert das Plasma in diesen ein und bildet, wie bereits beschrieben, einen Ladungsmantel aus. Wird nun ein negatives Plasma an den Käfig gelegt, so wird das Plasma durch Abstoßung der Elektronen in Richtung der Öffnung hin zurückgedrängt (Abb.1.12b) und nimmt schließlich die in Abb.1.12c angegeben Form an. Wir der Faradaykäfig durch eine geeignete Elektrode ersetzt (Abb.1.12d), so kann ein Ionenstrahl aus dem Meniskus des Plasmas extrahiert werden.

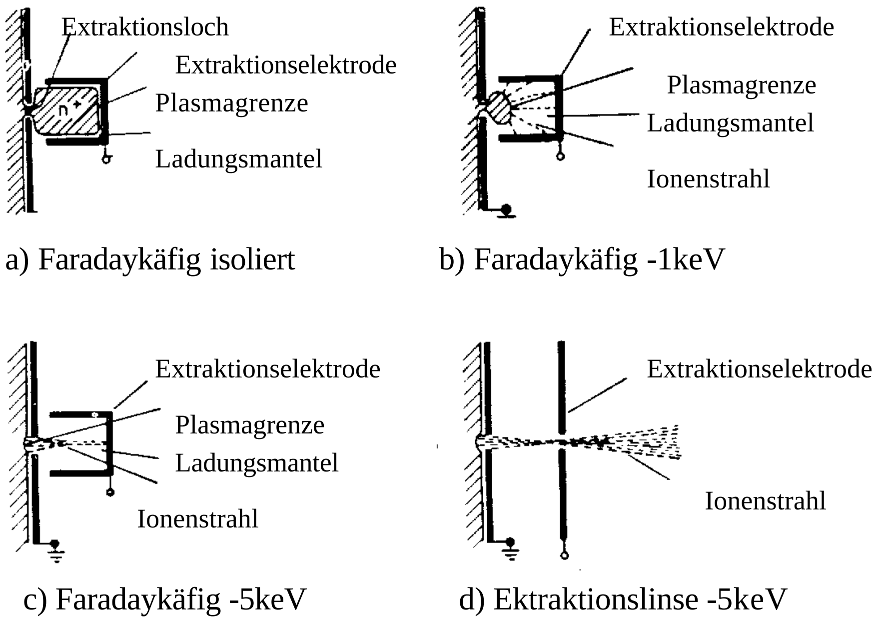


Abb.1.12 Mechanismus der Ionenextraktion. aus einer Gasentladung.

Rautenbach zeigte 1961 experimentell, das die Plasmaparameter durch die Gleichung 1.20 mathematisch erfaßt werden können.

$$j_+ = k\sqrt{\frac{eV^3}{M_+}} \tag{1.20}$$

Hierbei ist k eine Konstante, die von der Geometrie des Systems abhängt. Der Ionenstrom und damit die Strahlintensität wird primär durch den Ionisierungsgrad und der Elektronentemperatur des Plasmas wiedergegeben. Sind diese gegeben, so verändert eine Modifikation der Extraktionsbedingungen die Plasmageometrie so lange, bis beide Bedingungen gleichzeitig erfüllt werden.

Ein entscheidendes Merkmal einer Extraktion aus einer Gasentladung ist, dass der Plasma-meniskus eine entscheidende Rolle für die Strahlqualität spielt. Seine Rolle ist entscheidend in der Winkeldivergenz und im Emissionsvermögen des Strahls. Dies ist Folge der Tatsache, dass die Ionen die Oberfläche in der Regel unter Einfluss eines in Nähe der Plasmagrenze schwachen Beschleunigungsfeldes ($\approx kT_e / 2e$) verlassen. Abbildung 1.13 zeigt einige typische Strahlformen als Folge des Meniskus.

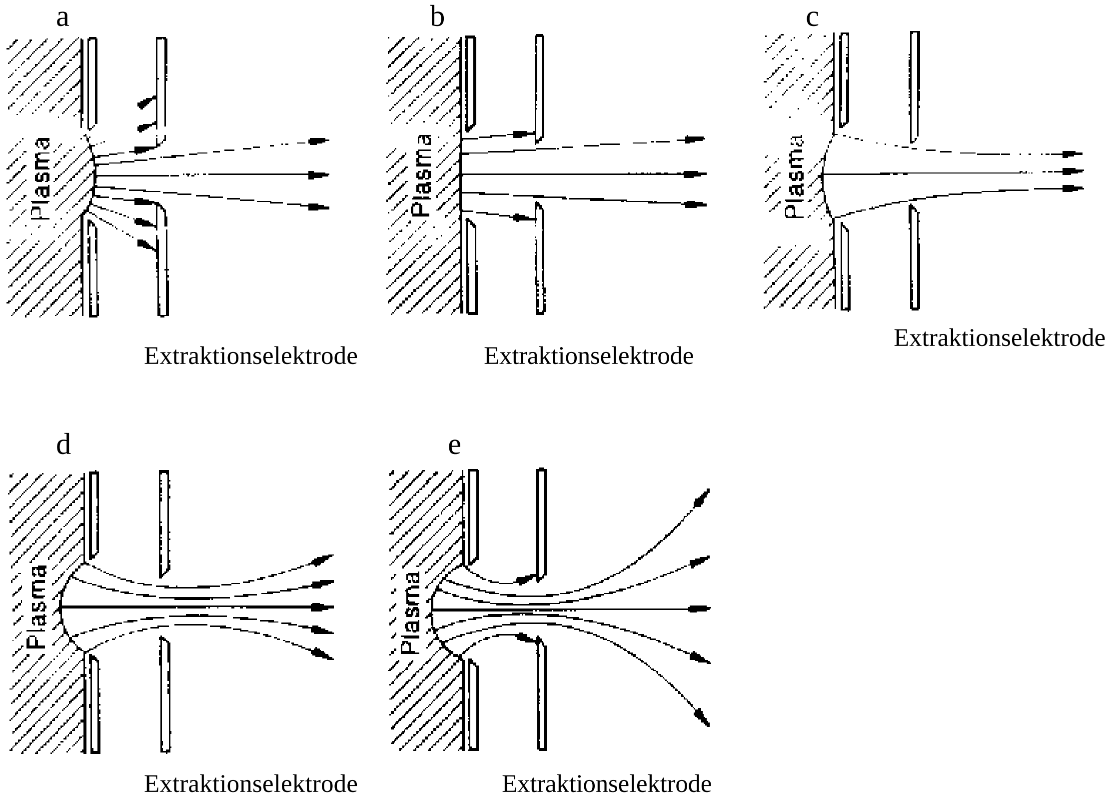


Abb.1.13 Einfluss der Extraktionsspannung auf die Form den Meniskus des Plasmarandschicht und des Ionenstrahls. Die Extraktionsspannungen nehmen von a nach e zu. Fall c entspricht dem optimalen Arbeitspunkt falls eine gute Fokkusiereung gewünscht wird.

Bei niedrigen Extraktionsspannungen bildet sich eine konvexe Grenzfläche aus, d.h. der überwiegende Teil des Ionenstrahls trifft auf die Extraktionselektrode (Abb.1.13a) und führt dort zu Erosionsprozessen. In diesem Fall bleibt der erzielbare Ionenstrom unter dem maximal erhältlichen. Bei Vergrößerung der Extraktionsspannung wird der Strahl immer mehr fokussiert (Abb.1.13b), bis schließlich der Öffnungsdurchmesser des Strahls den Durchmesser der Elektrodenöffnung annimmt (Abb.1.13c) und nur noch sehr wenige Ionen die Elektrode treffen. Bei weiterer Erhöhung der Extraktionsspannung wird der Meniskus immer konkaver und damit die Ionen emittierende Fläche größer (Abb.1.13d und Abb.1.13e). Dadurch wird der extrahierte Ionenstrom immer größer bis schließlich der virtuelle Fokus zwischen der Extraktionselektrode und der Anodenwand liegt. Zudem wird der Strahl infolge der Fokussierung und der dadurch bedingten größeren abstoßenden Raumladungskräfte im Beschussraum stärker aufgeweitet, was zu einer Erniedrigung der Stromdichte am Substratort führt. Dies kann aber gewünscht sein, wenn größere Flächen bestrahlt werden sollen. Die Aufweitung kann sogar so groß sein, dass der Strahl erneut auf die Extraktionselektrode trifft und diese erodiert (Abb.1.13e).

1.7 Ionenoptik

Der maximal durch eine Ionenoptik extrahierbare Strom wird durch dessen eigene Raumladung begrenzt. Allgemein gilt für den erzielbaren Gesamtstrom durch ein Extraktionssystem:

$$I = P\sqrt{U^3} \qquad (1.21)$$

Dabei ist P die Perveanz des ionenoptischen Extraktionssystems und U die gesamte Potentialdifferenz zwischen dem Startort der Ionen und der Austrittselektrode. Betrachtet man ein Extraktionssystem mit kreisförmigen Elektrodenöffnungen geeigneter Größe als Kugelausschnitt mit dem halben Öffnungswinkel $\boldsymbol{d}$, wie in Abbildung 14 dargestellt, so ergibt sich für die Perveanz:

$$P = \frac{8\sqrt{2}}{9} p e_0 \sqrt{\frac{e_0}{M}} \frac{1 - \cos \boldsymbol{d}}{F(r_1 / r_2)} \qquad (1.21)$$

Dabei ist F(r1/r2) eine Funktion der beiden in der nebenstehenden Abbildung angegebenen Kugelradien. Sie liegt in tabellierter Form vor.

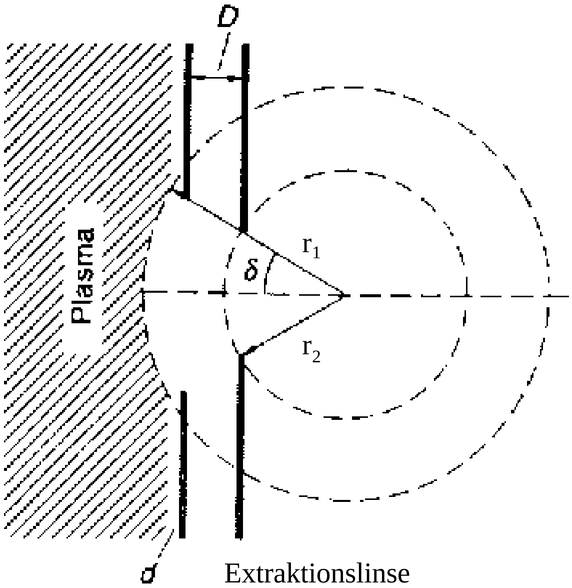


Abb.1.14 Schnittbild durch eine Extraktionslinse

Zur Erzeugung eines großflächigen Ionenstrahlbündels werden eine größere Zahl von Einzelextraktionssystemen, i.d.R. auf einer Kreisfläche, nebeneinander angeordnet. Die laterale Modulation der Ionenstromdiche direkt hinter dem Extraktionssystem verschwindet nach einer gewissen Laufstrecke als Folge der Überlappung der leicht divergenten Einzelstrahlen.

Bei der Fertigung und beim Einbau der Extraktionsoptiken ist eine exakte Ausrichtung der Löcher einzuhalten, da sonst keine optimale Ionenextraktion erfolgen kann. Eine falsche Justierung der Optik führt zur Erosion der Extraktionselektrode und damit verbunden zu einer möglichen Verunreinigung der Probe mit Elektrodenmaterial.

Um Veränderungen der Elektrodengeometrie als Folge thermischer Verformungen gering zu halten werden Extraktionselektroden i.d.R. aus Graphit gefertigt, was zudem den Vorteil eines kleinen Zerstäubungskoeffizienten hat. Dies ermöglicht neben relativ reinen Ionenstrahlen auch eine hohe Standzeit der Quellen.

1.8 Ionenquellen mit heißer oder kalter Kathode

Die Entwicklung großflächiger Ionenstrahlbündelquellen auf der Grundlage von Gleichstromentladungen geht vor allem auf die Arbeiten von H.R. Kaufman in den USA zurück. Ein Ausführungsbeispiel einer solchen Quelle, bei der ein Gleichstromplasma mit Hilfe von thermionisch. d.h. aus Glühkathoden emittierten Elektronen gezündet und aufrechterhalten wird, zeigt Abbildung 1.15. Dazu sind an der Rückseite der Entladungskammer eine Kathode oder, wie bei der in Abbildung 1.15 gezeigten großen Quelle, mehrere Kathoden angebracht. Die Kammerwände sind aus Metall gefertigt und bilden die Anode.

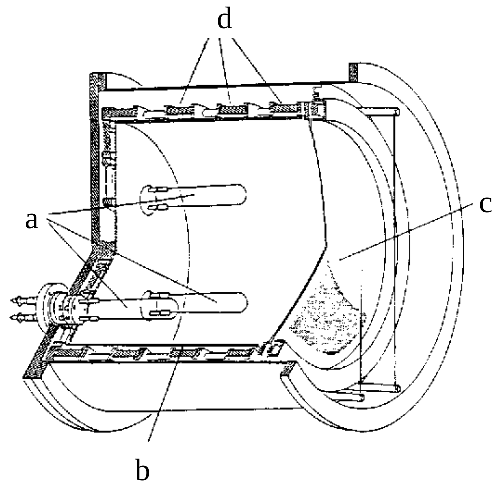


Abb.1.15 Großflächige Ionenquellen nach Kaufman

a = Kathode;
b = Anode
c = Zweielektrodenextraktionsgitter
d = Permanentmagnete

Durch Anlegen einer Gleichspannung zwischen Kathode und Anode zündet unter Zufuhr eines Arbeitsgases eine Gasentladung. Hinter der Anodenwand befinden sich Permanentmagnete in einer sogenannten Multipolanordnung. Unter dem Einfluss des gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldes kommt es in Wandnähe zur Ausbildung eines ringförmigen Elektronenstroms mit einer Driftgeschwindigkeit

$$\vec{v} = \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{B^2} \tag{1.22}$$

Die so bewirkte Verlängerung der Elektronenbahnen bzw. der Aufenthaltsdauer der Elektronen vor der Anode erhöht die Wahrscheinlichkeit für die Elektronenstoßionisation neutraler Gasatome in Wandnähe, wodurch die räumliche Homogenität der Plasmadichte in der Entladungskammer verbessert wird. Die Quelle kann z.B. für Argon bei einem Druck zwischen 10^{-3} bis 10^{-4} mbar und Entladungsspannungen <50 V betrieben werden. Die damit verknüpften niedrigen Elektronenenergien haben den Vorteil, dass nur wenige Prozent mehrfach ionisierter Gasatome entstehen. Die erzielbaren Ionenstromdichten liegen zwischen 1 und 4 mA/cm^2.

Trotz ihres einfachen Aufbaus weisen Quellen mit heißer Kathode Nachteile auf, die ihre Einsatzmöglichkeiten begrenzen. Neben der thermischen Verdampfung des Kathodendrahtes führt besonders ein Betrieb mit Reaktivgas, wie z.B. O_2 oder NH_3, zur schnellen Zerstörung der Kathoden. Bei Ablagerung isolierender Schichten auf den Anodenblechen kann die Entladung ebenfalls nicht aufrechterhalten werden. Beim Betrieb mit einem Reaktivgas erreichen die

Standzeiten solcher Quellen dann nur noch wenige Stunden. Abhilfe kann ein Einsatz von Plasmakathoden als Elektronenemitter schaffen. Dabei werden aus einer an der Quelle angeflanschten und meist mit Ar betriebenen zusätzlichen Entladungskammer Elektronen in das Quellenplasma injiziert. Die „Sekundärentladung" wird entweder durch eine Gleichstrom-, Hochfrequenz- oder Mikrowellenentladung erzeugt.

Als Alternative zu Glühkathoden bietet sich der Einsatz kalter Kathoden an, bei denen wie in einer Glimmentladung durch die auf das Kathodenmaterial auftreffenden Ionen Elektronen ausgelöst werden (ioneninduzierte Elektronenemission). Als eine spezielle Ausführungsform können Hohlkathoden aufgefasst werden. In solchen Anordnungen werden an einem röhrchenförmigen Einsatz aus geeignetem Material durch Ionenbeschuss Elektronen ausgelöst, die durch eine kleine Öffnung in der Stirnfläche der Hohlkathode in den Entladungsraum austreten. Die Elektronenemission wird häufig durch eine Erhöhung der Temperatur des elektronenemittierenden Einsatzes gesteigert.

1.9. Einfluss der Restgase auf die Schichtreinheit beim Aufdampfen

Gasförmige Verunreinigungen können auf dem Wege von der Verdampfungsquelle zum Substrat durch Zusammenstöße von Dampfteilchen mit Restgasteilchen oder beim Auftreffen von Restgasteilchen auf das Substrat entstehen. Die Anzahl der Zusammenstöße im Raum nimmt mit der Anzahl der Restgasmoleküle, mithin mit dem Druck zu. Da der Druck in einem umgekehrt proportionalen Verhältnis zur mittleren freien Weglänge steht, kann man auch sagen, dass ein Dampfteilchen um so weniger Zusammenstöße mit Restgasteilchen erfährt, je größer die mittlere freie Weglänge ist. Wie bereits erklärt gibt die mittlere freie Weglänge die Strecke an, die im Mittel von einem Restgasatom oder -molekül ohne Zusammenstoß durchflogen wird und ist druck-, gasart- und temperaturabhängig.

Für hohe Reinheitsgrade muss daher die mittlere freie Weglänge wesentlich größer sein als der Abstand Verdampfungsquelle-Substrat. Glücklicherweise findet aber nicht bei jedem Zusammenstoß eine Reaktion statt, so dass die auf Stöße im Rezipienten zurückzuführenden Verunreinigungen tatsächlich kleiner sind als die nach Gleichung 1.11 zu erwartenden. Um wie viel, hängt vom Beschichtungsmaterial ab, ob es sich um ein reaktives Metall, um ein Edelmetall oder um eine Verbindung handelt und auch von der Art der Restgasteilchen, mit denen der Zusammenstoß stattfindet. Mit Inertgasen finden i.d.R. keine Reaktionen statt, während z.B. bei Sauerstoff und Stickstoff eine Reaktionsbereitschaft vorhanden ist, die noch größer wird, wenn die Gasteilchen in ionisierten oder angeregten Zustand vorliegen. Auf Grund dieser großen Unsicherheiten ist der Einfluss des Durchmessers der Dampfmoleküle sowie die Temperatur und die Richtwirkung der Verdampfungsquelle nicht vernachlässigbar.

Beim reaktiven Aufdampfen dagegen ist eine hohe Stoßzahl und eine hohe Reaktionsbereitschaft für ein bestimmtes Gas bzw. Gasgemisch erwünscht. Das Verhältnis λ/r sollte dann ≈ 0.5 sein, und die Anwendung plasmagestützter Verfahren ist wegen der höheren Reaktionsbereitschaft von Ionen oder angeregten Teilen vorteilhafter.

Bei reaktiven Beschichtungsprozessen müssen für jeweils gewünschte Schichtzusammensetzungen der Dampfpartialdruck und das Angebot an Reaktionsgas aufeinander abgestimmt werden. Das Verhältnis der beiden Reaktionspartner lässt sich nur experimentell ermitteln, wobei allerdings, um

eine möglichst hohe Kondensationsrate zu erzielen, Dampfpartialdruck und damit auch der Reaktivgaspartialdruck nicht beliebig groß gewählt werden dürfen. Im anderen Fall kommt es zu zahlreichen Zusammenstößen mit Energieübertragung zwischen den energiereicheren Dampfteilchen mit den energieärmeren Gasteilchen. Die Energie der auf dem Substrat kondensierenden Teilchen ist dann noch geringer als beim Austritt aus der Verdampfungsquelle. Die Folge sind weiche, wenig haftfeste Schichten deren Eigenschaften beträchtlich von denen des Bulk-Materials abweichen. Allein aus diesem Grund sollte beim reaktiven Aufdampfen die Verbindungsbildung möglichst auf der Substratoberfläche stattfinden. Im allgemeinen geht man von der Regel aus, dass die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen mindestens dem Abstand Quelle-Substrat entspricht. Bei einem Abstand von z.B. 30 cm sollte daher der Gaspartialdruck nicht größer als $2x10^{-4}$ mbar sein. Da die mittlere freie Weglänge eine Verteilungsgröße ist, wird auch unter diesen Verhältnissen eine Anzahl von Dampfteilchen mit Gasteilchen zusammenstoßen und Energie abgeben. Andererseits würde bei wesentlich niedrigeren Gaspartialdrücken das Schichtwachstum zu langsam vor sich gehen und bei gleichem Ausgangsdruck vor Einlass des Reaktivgases der Einfluss unerwünschter Gasteilchen auf die Reinheit der Schicht zunehmen.

2. Massenspektrometrie

Aufgrund ihrer Eigenschaften nimmt die Massenspektrometrie unter analytischen Methoden eine herausragende Stelle ein. Zu den Vorteilen zählen unnachahmliche Empfindlichkeit und Nachweisgrenzen, Mannigfaltigkeit in den Anwendungen wie z.B. in der Atomphysik, Reaktionskinetik, Geochronologie, Umweltforschung, allen Formen der chemischen Analyse, besonders in der Biomedizin, Ionen-Molekül-Reaktionen sowie der Festlegung thermodynamischer Parameter (ΔG^0_f, K_a, etc.).

Die Massenspektrometrie hat sich während des letzten Jahrzehnts extrem rasch entwickelt: so in der Herstellung, Trennung und dem Auswurf von Ionen, der Datenerfassung und Datenreduktion. Dies führte zur Entwicklung völlig neuer Instrumente[2,3,4].

Ein Massenspektrometer besteht immer aus den folgenden Elementen:

- eine Einheit, die die zu untersuchende Verbindung zuführt, wie zum Beispiel ein Gas-chromatograph, eine Gaszuleitung oder ein Verdampfer;
- eine ionisierende Quelle für die Fragmentierung der Verbindung;
- einen oder mehrere Analysatoren zur Auftrennung der verschiedenen Produkt-Ionen;
- einen Detektor zum „Ionenzählen“; und schließlich
- ein Datenverarbeitungssystem oder ein Aufzeichnungsgerät dass, das das Massenspektrum in einer geeigneten Form ausgibt.

2.1 Geschichte

Eine große Anzahl an Massenspektrometern ist nach dem Grundprinzip von Wien’s Experimenten aus dem Jahre 1898 entwickelt geworden. Die wichtigsten Entwicklungen sind hier aufgelistet:

Eine große Anzahl an Massenspektrometern ist nach dem Grundprinzip von Wien's Experimenten aus dem Jahre 1898 entwickelt geworden. Die wichtigsten Entwicklungen sind hier aufgelistet:

1886: E. Goldstein entdeckt positive Ionen[5]
1898: W. Wien analysiert sie durch magnetische Ablenkung[6]
1901: W. Kaufmann et al. analysieren kathodische Strahlen, wobei sie parallele elektrische und magnetische Felder benutzen[7]
1912: J.J. Thomson erhält Massenspektren von O_2, N_2, CO, CO_2 und $COCl_2$. Er beobachtet negative und mehrfach geladene Ionen ebenso wie metastabile Ionen. Im Jahre 1913 entdeckt er die Isotope Ne^{20} und Ne^{22}. **Nobelpreis im Jahre 1906[8]**
1918: A.J. Dempster entwickelt das erste Spektrometer mit einem Sektor-Magneten (180°) und Richtungsfokussierung[9]
1919: F.W. Aston entwickelt das erste Massenspektrometer mit der Geschwindigkeitsfokusierung. Er mißt 1923 Massendefekte. **Nobelpreis im Jahre 1922[10]**
1930: R. Conrad wendet die Massenspektrometrie für organische Verbindungen an
1932: K.T. Bambridge weist das Einstein'sche Massen-Energie-Äquivalenz-Postulat nach[11]
1934: W.R. Smythe, L.-H. Rumbaugh und S.S. West gelingt die erste präparative Isotopen-Trennung[1]
1940: A.O. Nier und Mitarbeiter isolieren das Uranisotop U^{235}[2]
1942: Die Consolidated Engeneering Corporation baut das erste kommerziell genutzte Instrument, das die Atlantic Refinery Corp. zur organischen Analyse einsetzt
1948: Cameron entdeckt die ions times of flight als ein Analyseprinzip (TOF)[3]
1952: Die Theorie des quasi-Gleichgewichts (QET)[4] und die RRKM[5] Theorie erklären die monomolekulare Spaltung von Ionen. Marcus erhält im Jahre **1992** den **Nobelpreis**
1953: Paul und Steinwedel beschreiben den Quadrupol-Analysator und die Ionenfalle oder quistor in einem Patent. Paul, Reinhard und von Zahn beschreiben im Jahre 1958 die Quadrupol-Spektrometer in der Zeitschrift für Physik. Paul erhält den **Nobelpreis 1989**
1957: Kratos führt das erste Massenspektrometer mit doppelter Fokussierung ein, J. Beynon zeigt den analytischen Nutzen genauer Massenbestimmung
1958: Erstes mit einem GC gekoppeltes Spektrometer
1966: Munson und Field entdecken die chemische Ionisierung
1968: Die Einführung des ersten Massenspektrometers, das mit einer Datenverarbeitungseinheit gekoppelt war
1972: J. Beynon beschreibt metastabile Zersetzungen. Er beweist den Nutzen der hohen Auflösung in der Bestimmung der Zusammensetzung von Ionen
1975: Erste kommerzielle GC-MS-Instrumente mit kapillaren Säulen
1978: Einführung lamellenartiger und Hoch-Feld-Magneten

1980: Vestal beschreibt den Thermospray
1981: Barber beschreibt die schnelle Atom-Beschuß-(fast ion bombardment FAB)-Quelle
1982: Erstes vollständiges Spektrum von Insulin (5750 DA)
1984: Stafford, Kelley, Syka, Reynolds und Todd beschreiben die Entwicklung eines GC-Detektors basierend auf dem Prinzip der Ionenfalle; Finnigan bringt ihn unter dem Warenzeichen Iontrap™ auf den Markt
1985: Hillenkamp entdeckt die Matrizen-Laser-Desorption-Ionisation (MALDI)
1988: Fenn entwickelt den Elektrospray, den er zuerst in einer Veröffentlichung 1984 beschrieb. Die ersten Eiweiß-Spektren über 20000DA

Die Fortschritte der experimentellen Methoden und die instrumentellen Verbesserungen führten zu spektakulären Verbesserungen der Auflösung und Empfindlichkeit. Der Fortschritt kann am Beispiel der Auflösung nachgewiesen werden:

	m/δm	
1913	13	Thomson
1918	100	Dempster
1919	130	Aston
1937	2000	Aston
1991	2×10^8	Mars-Halle et al.

Die Möglichkeit, kleinste Mengen einer Verbindung nachzuweisen, erhöhte sich im gleichen Ausmaß wie das Auflösungsvermögen. Am UCLA Massenspektrometrie-Labor ist man z.B. in der Lage, fmol von Gallensäure nachzuweisen.

Die wirtschaftliche Bedeutung, die die Massenspektrometrie unter den Analysemethoden einnimmt, kann am z.B. durch den folgenden Artikel aus dem Wirtschaftsteil der Los Angeles Tribune dokumentiert werden:

Market growth for MS

Strategic Directions international (SDi) (Los Angeles, California, USA) has released a study predicting that mass spectrometers will be one of the fastest growing instrument markets during the next five years. According to "Mass Spectrometers: The Mother of All Detection Technologies", market growth will average 14% for MS instrumentation, with total sales of $1.1 billion in 1995, compared to $597 million in 1990. The report also predicts the development of new instruments and techniques: for instance, time-of-flight MS is expected to play a prominent role in biotechnology, and EPA requirements for environmental analysis may boost demand for bench-top LC-MS and transportable MS instruments.

Ausschnitt aus einem Artikel aus der Los Angeles Tribune vom Mai 1990

2.2 Prinzipien

Der erste Schritt in der Massenspektrometrie organischer Verbindungen ist die Herstellung von Gasphasen-Ionen der zu untersuchenden Verbindung, zum Beispiel durch Elektroneneinwirkung:

$$M + e^{-} \quad \text{———} \quad M^{+} + 2e^{-}$$

Dieses „molekulare“ Ion erfährt normalerweise Fragmentierungen. Da es ein Radikal-Kation mit einer ungewöhnlichen Zahl an Elektronen ist, kann es entweder in ein Radikal und ein Ion mit einer geraden Zahl an Elektronen, oder ein Molekül und ein neues Radikalkation zerfallen.

Diese zwei Arten von Ionen haben verschiedene chemische Eigenschaften. Jedes Primärion, das aus dem „molekularen“ Ion entsteht, kann eine Reihe von Zerfällen erfahren. Alle diese Ionen werden nach ihrer Masse im Spektrographen getrennt, und zwar in Abhängigkeit vom Verhältnis der Masse zur Ladung. Hierdurch entsteht das Massenspektrum eines Moleküls, das als Diagramm oder als Tabelle dargestellt werden kann.

Die Ionen haben eine Ladung die dem Verlust eines Elektrons entspricht. Mehrfach geladene Ionen können meistens ebenfalls erhalten werden; sie werden nach dem Verhältnis der Masse zur Ladung detektiert. Die Gesamtladung wird durch q wiedergegeben, die Elektronladung durch e und die Anzahl Ionenladungen durch z. Somit gilt:

$q = ze$ mit $e = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$-Coulomb (2.1)

Ionen geben Auskunft über die Natur und Struktur ihres Vorläufermoleküls. Im Spektrum einer reinen Verbindung erscheint das Molekülion, sofern es überhaupt detektierbar ist, mit dem höchsten Wert von m/z gefolgt von Ionen, die schwerere Isotope enthalten. Dieser Molekülionpeak gibt das molekulare Gewicht der Verbindung wieder. Es erscheint im Spektrum von Methanol bei einem m/z-Wert von 32. Der höchste Wert mit einem m/z von 33 tritt aufgrund des Vorhandenseins des C-13-Isotops mit einer Intensität von 1.1 % auf. Der ebenfalls denkbare Peak bei m/z=34 durch das O-18-Isotop ist aufgrund des geringen Häufigkeit dieses Isotops nicht zu aufzulösen. Im gleichen Spektrum zeigt der Peak bei einem m/z von 15 die Anwesenheit einer Methylgruppe an. Die Differenz zwischen 32 und 15 ist charakteristisch für den Verlust einer neutralen Masse von 17 amu. In dem gewählten Beispiel ist dies eine Hydroxylgruppe. Der Peak bei einem m/z = 16 entspricht den Ionen O^+ und auch CH_3OH^{2+}, da beide den gleichen m/z-Wert von 16 haben.

2.3 Funktionen

2.3.1 Freie Weglänge

Alle Massenspektrometer arbeiten im Hochvakuum, da ansonsten in Folge von Zusammenstößen die Flugbahn des zu detektierenden Ions sich verändert und das Ion selbst seine Ladung durch Zusammenstöße mit den Wänden des Instruments und anderen Teilchen verliert. Desweiteren könnten Ionen-Molekül-Zusammenstöße unerwünschte Reaktionen bedingen und daher die Komplexität des Spektrums vergrößern. Andererseits kann dies auch dazu benutzt werden, durch kontrollierte Zusammenstöße in bestimmten Regionen eines Spektrometers, beispielsweise durch Ionen-Molekül-Reaktionen, weitere Aussagen machen zu können.

Nach der kinetischen Gastheorie kann die mittlere freie Weglänge durch Gleichung 2.2 beschrieben werden, in der *n* die Zahl der Moleküle pro cm^3 und σ der Stoßquerschnitt in cm ist, z.B. die Summe der Radien der kollidierenden Moleküle.

$$L = \frac{1}{\sqrt{2 p n s^2}} \qquad \text{mit} \qquad n = \frac{p}{kT} \tag{2.2}$$

In der Praxis kann man die mittlere freie Weglänge eines Ions in einem Massenspektrometer unter Verwendung der Gleichung 2.3 ($\sigma = 3.8 \times 10^{-10}$m und $T \approx 300$K) bestimmen, wobei p in Pa und *L* in cm angegeben werden:

$$L = \frac{0{,}66}{p} \tag{2.3}$$

In einem Massenspektrometer sollte die mittlere freie Weglänge mindestens 1m und daher der Druck < 7 x 10^{-3}Pa betragen. In Instrumenten, die eine Hochspannungsquelle benutzen, muss der Druck geringer sein, um Entladungen zu unterbinden.

Um gewünschte Ionen-Molekül-Zusammenstöße zu erzeugen, benötigt man allerdings eine mittlere freie Weglänge von ungefähr 0.1mm, was einen Druck 60-Pa bedingt.

2.3.2 Ionisation

2.3.2.1 Die Elektronenstoßionisation (Electron Impact Source)

Diese Quelle zählt zu den am häufigsten verwendeten Quellen der Massenspektrometrie in der Chemie. Sie wurde von Dempster entwickelt und von Bleakney und Nier verbessert. Ihr schematischer Aufbau ist in Abbildung 2.2 wiedergegeben:

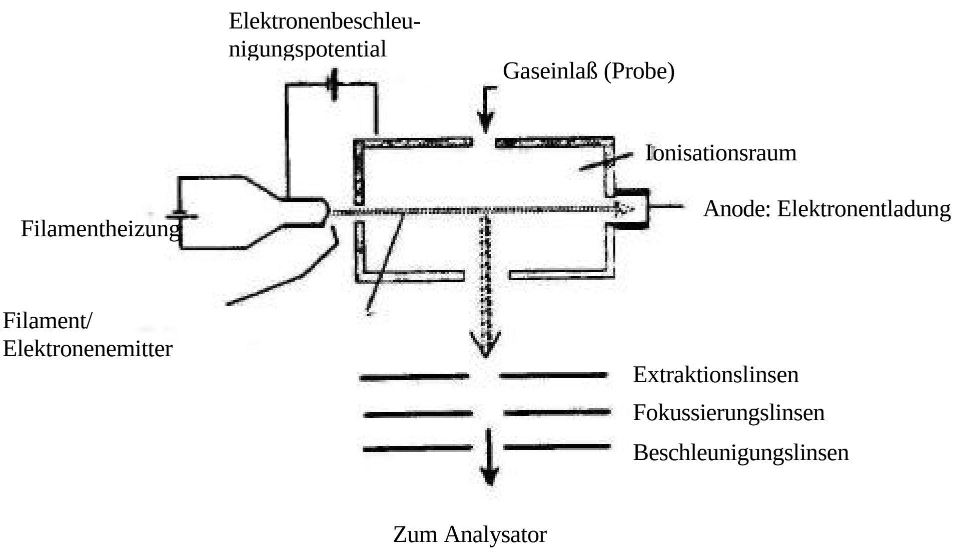


Abb.2.2 schematischer Aufbau einer Elektronenionisationsquelle

Jedes bewegte Elektron kann nach dem Planckschen Gesetz als Welle der Länge

$$l = \frac{h}{mv} \tag{2.4}$$

beschrieben werden, in dem h die Plancksche Konstante, m die Masse des Elektrons und v seine Geschwindigkeit ist. Rechnet man hieraus die Wellenlänge, so beträgt sie bei 20 eV 27 nm und bei 70 eV 14 nm.

Entspricht die Wellenlänge größenordnungsmäßig der Bindungslänge eines Moleküls, so kann sie am Molekül gestreut werden und die Welle wird komplex. Entspricht die Energie der einer Bindungsschwingung im Molekül, so kann diese angeregt und die Energie somit übertragen werden. Bei ausreichender Energie kann auch ein Elektron emittiert werden.

Abb.2.3 zeigt eine typische Kurve der Anzahl an erzeugten Ionen in Abhängigkeit von der Energie der Elektronen. Man erkennt daraus, dass bei kleinen Wellenzahlen (und damit einer hohen Energie) die Anzahl der Elektronen abnimmt, was Folge der zu kleinen Wellenlänge ist. Man spricht davon, dass die Elektronen transparent werden. Bei zu geringen Energien reicht die Energie nicht

aus, um eine Ionisation zu bedingen, wie z.B. im Fall von thermischen Elektronen. Im Fall der Ionisation organischer Moleküle findet man ein breites Maximum bei 70 eV.

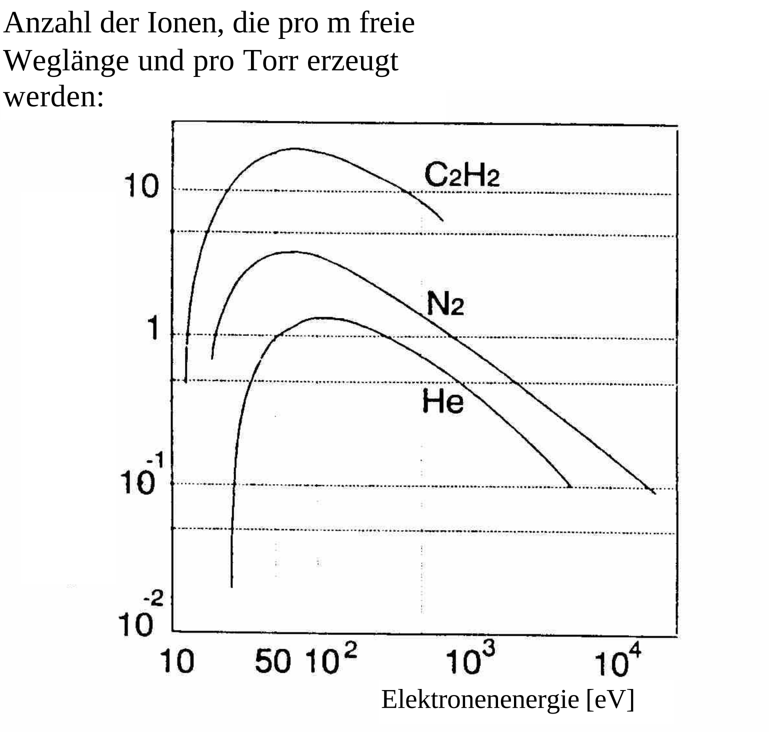


Abb.2.3 Anzahl der pro Zeiteinheit hergestellten Ionen als Funktion der Elektronenenergie

Die Anzahl der pro Zeiteinheit hergestellten Ionen I in einem Volumen V ist bei gegebenem Potential und Temperatur proportional zum Druck und zum Elektronenstrom i, wobei N der Proportionalitätsfaktor ist:

$$I = NpiV$$

Im Durchschnitt wird unter den üblichen Spektrometriebedingungen bei 70 eV jedes tausendste Molekül ionisiert.

Abbildung 2.4 zeigt als Beispiel zwei Spektren eines β-Lactams, die bei 70 bzw. 15 eV aufgenommen wurden. Offensichtlich findet man bei geringerer Energie wesentlich weniger Fragmente des Moleküls. Dies erscheint allerdings nur auf den ersten Blick als Vorteil, da bei genauerem Vergleich selbst die absolute Anzahl der Molekülionen mit einem m/z von 249 geringer ist [250 bei 70 eV verglichen mit 150 bei 15 eV]. Aus diesem Grund ist der Anstieg der relativen Intensität als Folge der geringeren Fragmentierung illusorisch, vielmehr ist stets mit einem Intensitätsverlust als Folge der geringeren Elektronenenergie zu rechnen.

Negative Ionen als Folge des Einfangs von Elektronen werden unter den in diesem Quellentyp herrschenden Bedingungen praktisch nicht erzeugt, da die Energie der Elektronen, die eingefangen werden nicht über einem eV liegen darf.

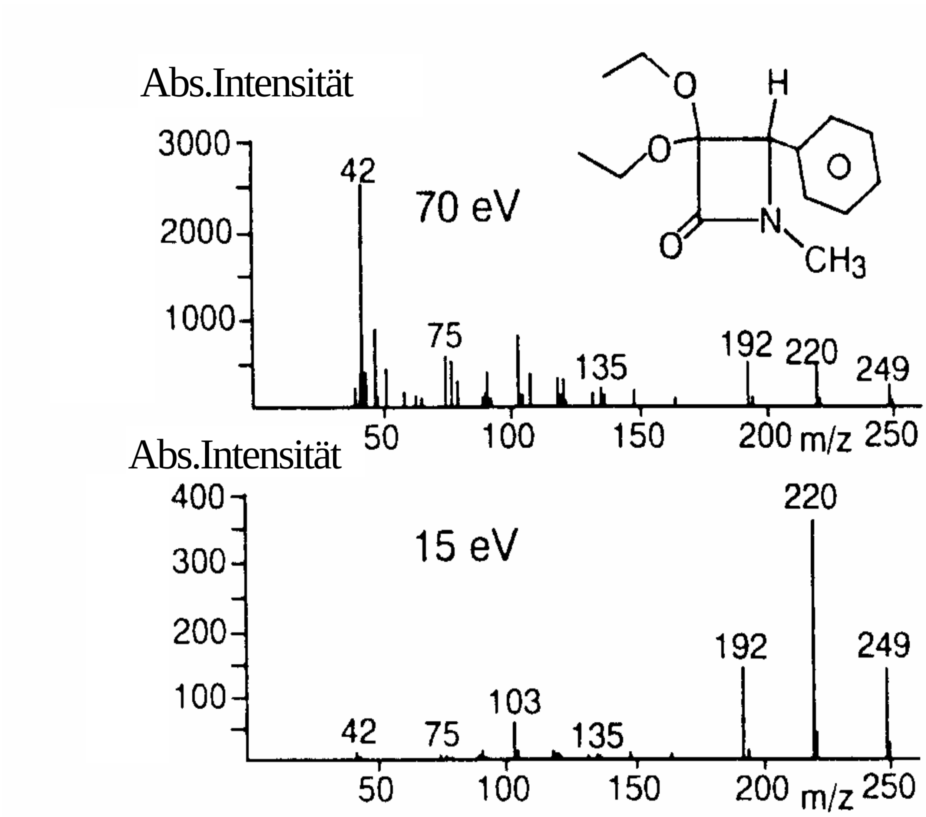


Abb.2.4 Spektren eines β-Lactams die bei 70 bzw. 15 eV aufgenommen wurden

2.3.2.2 Die chemische Ionisation

Durch die Elektronenstoßquelle kann der Nachweis des Molekülions in Folge der Fragmentierung misslingen. Demgegenüber hat die chemische Ionisationsquelle den Vorteil, ein Spektrum zu erzeugen, in dem das ursprüngliche Molekülion leicht detektiert werden kann.

Im Fall der chemischen Ionisationsquelle wird das Molekülion nicht wie in der Elektronenstoßquelle direkt hergestellt, sondern über den Umweg der Kollision gasförmiger Probenteilchen mit zuvor hergestellten Ionen. Um dies zu erreichen, muss in einem Teil der Quelle der Druck hoch genug sein, um eine ausreichende Anzahl an Kollisionen zu gewährleisten. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, ist das Einbringen einer kleinen Box in die Quelle, wobei die differentielle Pumpleistung groß sein muss, um den Druck außerhalb der Reaktionsbox klein genug zu halten, um die gebildeten Molekülionen nicht durch Kollisionen zu entladen. Die folgende Abbildung zeigt einen Querschnitt durch eine chemische Ionisationsquelle, die auch als Elektronenstoßquelle betrieben werden kann. Die beiden seitlichen Löcher in der Box 10 erlauben das Durchfliegen der Elektronen, während das Loch im Boden den Austritt der Ionen ermöglicht. Es gibt eine Zuführung für das Reaktivgas ebenso wie für eine gasförmige Probe. Wie bereits erwähnt, erfolgt die Bildung des Molekülions durch Stoßionisation mit den zunächst gebildeten Primärelektronen. Hierbei entsteht ein Ionisierungsplasma in dem sowohl positive Ionen, die durch das Herausschlagen von Elektronen gebildet werden, als auch negative Ionen durch Einfangen niederenergetischer Elektronen entstehen. Diese thermischen Ionen sind entweder bei der Bildung der Primärionen entstanden, oder aber durch Verlangsamung der zur Primärionisierung verwendeten

Elektronen. Als Ionisierungsgase verwendet man üblicherweise: Methan, Isobutan, Ammoniak, Edelgase, Stickstoff oder Kohlenmonoxid.

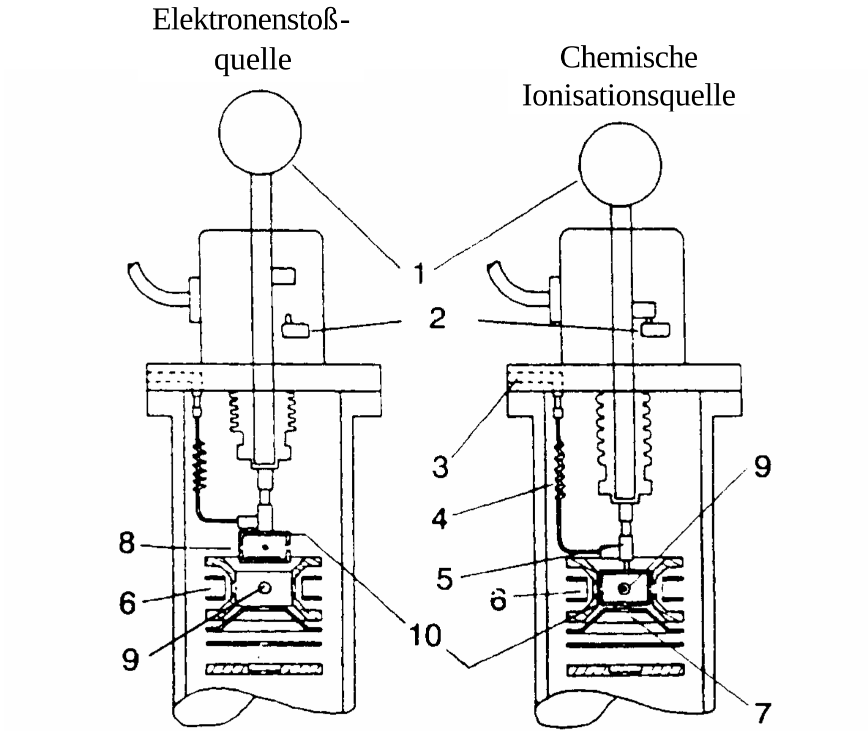


Abb. 2.5 Kombinierte Elektronenstoß- und chemische Ionisationsquelle
Durch Herablassen der Box 10 gelangt man vom Elektronenentladungsmodus (EM) in den chemischen Ionisationsmodus (CM). 1 Schalter EM-CM; 2 Mikroschalter; 3 Reaktivgaszulauf; 4 Flexible Kapillare für das Probengas; 5 Diaphragma; 6 Elektronenemissionsfilament; 7 Ionenauslassöffnung; 8 Öffnungen für die Ionisierungselektronen im CM; 9 Probeneinlass; 10 Box mit Öffnungen

2.3.2.3 Die schnelle Ionen- oder Atomionisationsquelle (FAB)

Bei dieser Ionisierungsart wird auf die zu untersuchende Probe, die in einer flüssigen Matrix gelöst ist, ein Ionen- oder Atomstrahl gerichtet. In der Regel wird zunächst ein Ar^+-Ionenstrahl hergestellt und dieser zur Probe hin beschleunigt. Bevor der Strahl die Probe erreicht, tritt er in eine Kollisionskammer ein, in der die schnellen Ar^+-Ionen durch Stöße mit weiteren Ar-Atomen neutralisiert werden. Die nun gebildeten langsamen Ar^+-Ionen werden mittels elektrischer Felder entfernt, während die schnellen Ar-Atome infolge des Richtungsimpulses weiterhin fokussiert in Richtung Target fliegen. Die Reaktion kann wie folgt beschrieben werden:

$$Ar^+_{(schnell)} + Ar_{(langsam)} \longrightarrow Ar^+_{(langsam)} + Ar_{(schnell)}$$

Die Atome treffen nun auf die Probenlösung, induzieren eine Schockwelle, die in Folge Ionen und Moleküle aus der Lösung ejiziert. Die Ionen werden mittels elektrischer Felder in Richtung Analysator beschleunigt. Die Verwendung eines Atom- gegenüber eines Ionenstrahls hat den Vorteil, dass bei nichtleitenden Proben keine bzw. nur eine geringe elektrostatische Aufladung des Targets die Folge ist.

Diese Methode ist sehr effektiv, um schwere und polare Moleküle, wie z.B. Proteine mit mehreren 10000 Da, zu untersuchen. Desweiteren werden Teilchenstrahlen produziert, die mehrere Minuten andauern und so eine große Anzahl an Analysemethoden erlauben.

2.3.2.4 Laserdesorptionsquellen

Die Laserdesorption ist eine effiziente Methode, um gasförmige Ionen zu produzieren; sie hat z.T. die Felddesorption, bei der die Probe auf ein W- oder Re-Filament aufgebracht und mittels starker elektrischer Felder desorbiert wurde, abgelöst. Im allgemeinen werden Laserpulse von 10^6-10^{10} W/cm^2 auf eine Probe mit einer Oberfläche von 10^{-3}-10^{-4} cm^2 (i.d.R. ein Feststoff) fokussiert. Der Laserpuls bedingt die Desorption einiger pmol Substanz in Form von Ionen und Molekülen, die miteinander in der dichten Dampfatmosphäre über dem Substrat reagieren können. Diese Technik hat den Vorteil, durch Einstellung der Wellenlänge selektiv ionisieren zu können. Da die Signale aber sehr kurz sind werden time-of-flight Analysatoren benötigt.

Die matrixunterstützte Laserdesorption (MALDI) hat gegenüber der reinen Laserdesorption einige Vorteile. Hierzu zählen:

- die Anzahl der Matrixmoleküle überwiegt, so dass die Bildung von Probenclustern unterbunden wird.
- Es ist nicht länger notwendig, die Wellenlänge auf die jeweilige zu untersuchende Probe einzustellen
- Proteine mit einer Masse von bis zu 30000 Da können untersucht werden
- die Analyseempfindlichkeit konnte enorm gesteigert werden, so konnten bis zu 10fmol an Peptiden nachgewiesen werden

Der apparative Aufbau ist dabei folgender: Die Probe wird mit einem Lösungsmittel in dem vergleichsweise kleine organische Molekülen gelöst sind, der sogenannten Matrix, vermischt. Durch anschließendes Verdampfen des Lösungsmittels wird eine feste Lösung der Probe in der Matrix erreicht. Die Matrix adsorbiert die Laserwellenlänge sehr gut, so dass ein guter Energieeintrag gewährleistet ist. Beim Auftreffen des Laserstrahls werden die Matrixmoleküle mitsamt der Probe ejiziert. Durch Protronenübertrag aus der photoangeregten Matrix auf die Probe erfolgt Desolvatation der Ionen. Die folgende Abbildung zeigt den beschriebenen Vorgang schematisch:

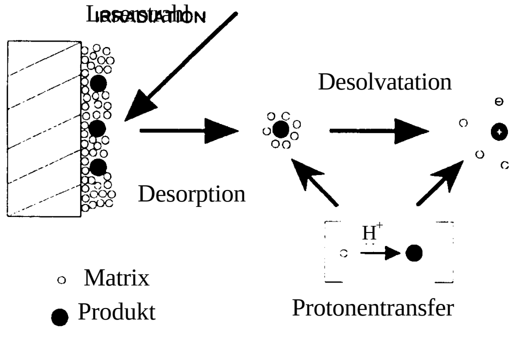


Abb.2.6 schematischer Darstellung des MALDI-Prozesses

2.3.2.5 Elektronensprayionisation (ESI)

Ein Elektronenspray wird bei Raumdruck durch Anlegen eines starken elektrischen Feldes an eine Flüssigkeit, die bei einem geringen Fluss (1-10 µl/min) durch eine dünne Kapillare fließt, erzeugt. Das elektrische Feld bedingt eine Ladungsanhäufung an der Flüssigkeitsoberfläche am Kapillarenende. Dort reißen von Zeit zu Zeit hochaufgeladene kleine Tropfen ab. Das Lösungsmittel verdampft und die Tropfen schrumpfen solange, bis Kohäsions- und Coulombkräfte gleich groß sind. Bei weiterem Lösungsmittelverlust zerstäuben die Tropfen in kleinere Einheiten und der Vorgang wiederholt sich, bis das E-Feld auf ihrer Oberfläche groß genug ist, um eine Desorption der Ionen zu bedingen, die eine große Anzahl an Ladungen tragen können. Der schematische Aufbau einer solchen Quelle sieht wie folgt aus:

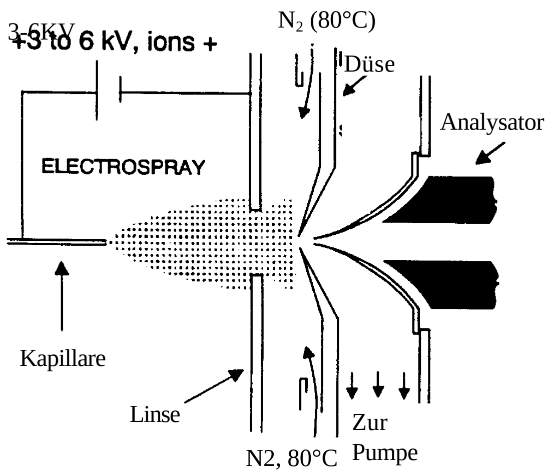


Abb.2.7 schematische Darstellung einer ESI-Quelle

Die folgende Abbildung zeigt schematisch eine Abbildung 2.8, die in einer solchen Ionisierungsquelle gemacht wurde.



Rayleigh:
$q^2\,2 = 8p^2 e_0 g D^3$

q Ladung; ε_0 Dielektrizitätskoeffizient;
γ Oberflächenspannung und
D Durchmesser des sphärischen Tropfens

Abb.2.8 schematische Darstellung eines Elektronensprayphotos von Gomez und Tang

Die ESI-Massenspektren entsprechen einer statistischen Verteilung aufeinanderfolgender Peaks wie sie charakteristisch für mehrfach geladene Ionen als Folge der Protonierung $(M + zH)^{z+}$ sind, da Dissoziationen und Fragmentierungen ausbleiben. Durch die mehrfach geladenen Ionen wird die Empfindlichkeit im Falle hochmolekularer Proben auch bei Analysatoren mit einer kleinen nominalen Massennachweisgrenze möglich. Aus dem ESI-Spektrum wird die Molekülmasse durch den

Durchschnitt aller Molekülionenpeaks, die man in Folge der Ladung erhält, ermittelt. Diese Technik erlaubt den Nachweis von Molekülen, die schwerer als 130 kDa sind, mit einer Nachweisgrenze von 1 pmol unter Verwendung eines Quadrupolanalysators. Die folgende Abbildung zeigt das ESI-Spektrum eines λ-Lysozyms. Das theoretische m/z und die Anzahl an Ladungen wird bei jedem Peak angegeben. Das Molekulargewicht wird als 17828 ± 2.0 Da angegeben.

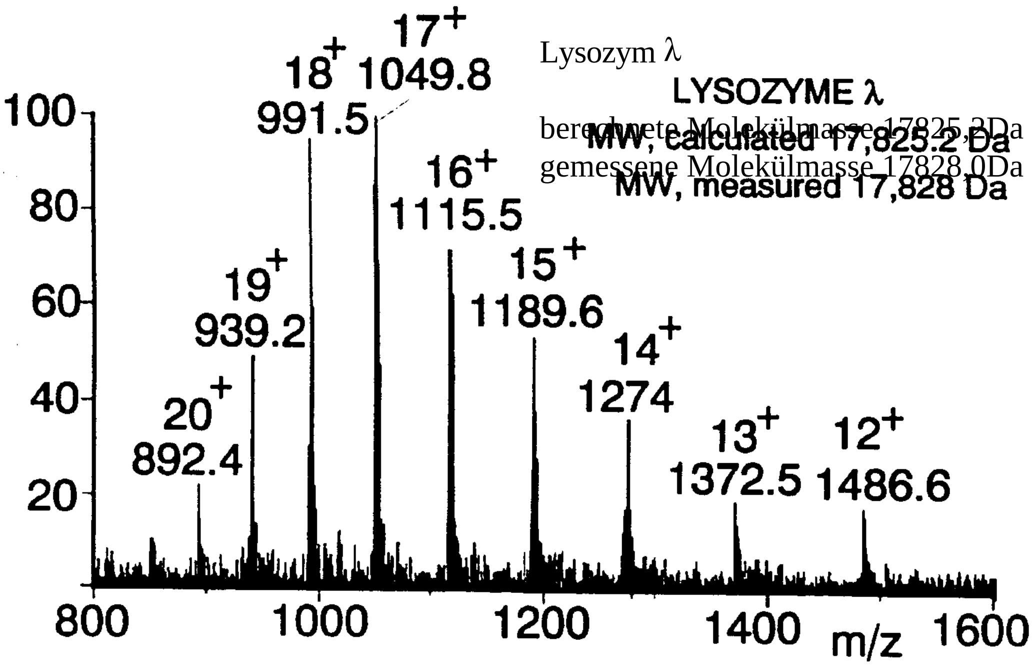


Abb.2.9 ESI-Spektrum eines λ-Lysozyms

2.3.3 Massentrennung

2.3.3.1 Der Quadrupolanalysator

Der Quadrupolanalysator benutzt die Stabilität der Ionenbahnen im elektrischen Feld, um die Ionen nach ihrem m/z-Verhältnis zu trennen.

2.3.3.1.1 Das Prinzip

Quadrupolanalysatoren bestehen aus 4 zirkularen oder idealerweise hyperbolischen Stäben. Das positive Ion, das in den Raum zwischen den Stäben eintritt, wird zu den negativen Stäben hingezogen und von den positiven Stäben abgestoßen.

Ändert sich das Potential in Folge der angelegten Frequenz bevor sich das Ion am Quadrupolstab entlädt, so ändert das Ion seine Flugrichtung zu den nun negativen Stäben. Das Quadrupolprinzip wurde erstmals von Paul und Steinwegen 1953 beschrieben. Ionen, die sich entlang der z-Achse bewegen, werden durch das Quadrupolfeld nach folgenden Formeln in ihrer Flugbahn beeinflusst:

$$\Phi_0 = U - V\cos wt$$

bzw. $$-\Phi_0 = -U + V\cos wt\ ,$$

hierbei ist Φ_0 das an den Stäben angelegte Potential, ω die Winkelfrequenz [in rad/s=2πf mit f als Frequenz des Radiofrequenzfeldes], U das angelegte Potential und V die Nullpeakamplitude der RF-Spannung. In der Regel variiert U von 500 bis 2000 V und V von 0 bis ± 3000 V.

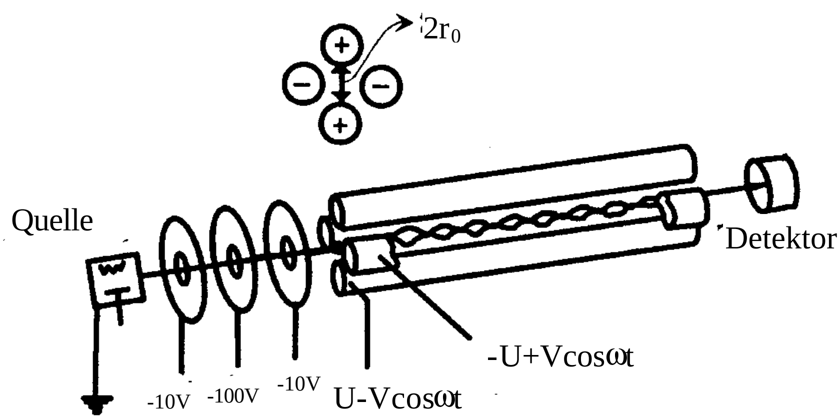


Abb.2.10 Quadrupolinstrument bestehend aus Quelle, Fokussierungslinsen, zylindrischen Quadrupolstäben und dem Detektor. Idealerweise sind die Stäbe hyperbolisch

2.3.3.1.2 Bewegungsgleichungen

Das Ion, das sich entlang der z-Achse bewegt gelangt in den Raum zwischen den Quadrupolstäben und behält seine Geschwindigkeit entlang der z-Achse bei. Es wird nur entlang der x- und der y-Achse als Folge des angelegten E-Feldes beschleunigt oder abgebremst. Die folgende Abbildung zeigt die stabilen und instabilen Bahnen in einem Quadrupol.

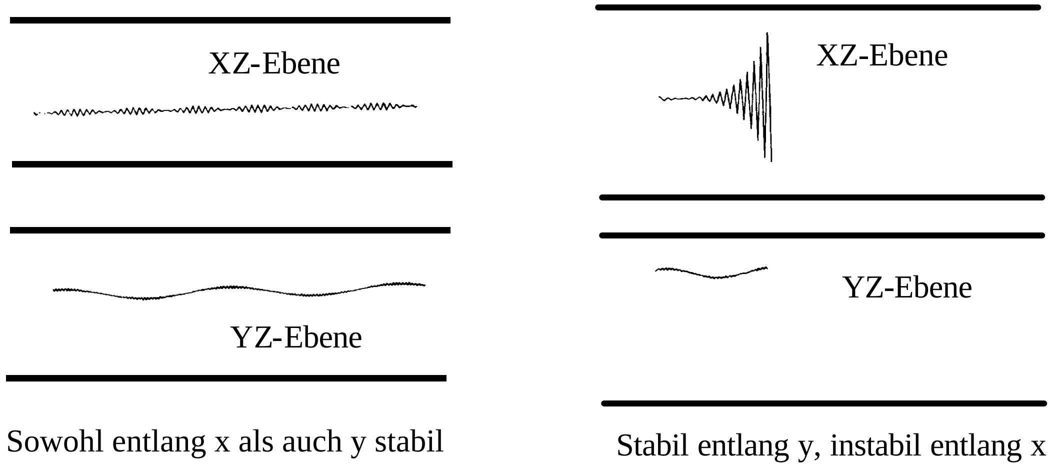


Abb.2.11 Stabile und instabile Bahnen eines Ions in einem Quadrupol

Für einen gegebenen Quadrupol ist r_0 konstant und ω=2πf wird konstant gehalten. Somit sind nur U und V variabel. Für jedes Ion und jede Masse kann x und y als Funktion von U und V

während einer Zeitspanne definiert werden. In einem a_u- und q_u- Diagramm könnten somit die Stabilitätsbereiche wiedergegeben werden. In diesen Bereichen sind die U- und V-Werte derart, dass x und y keine Werte größer oder gleich r_0 erreichen. Die folgende Abbildung zeigt ein solches Diagramm.

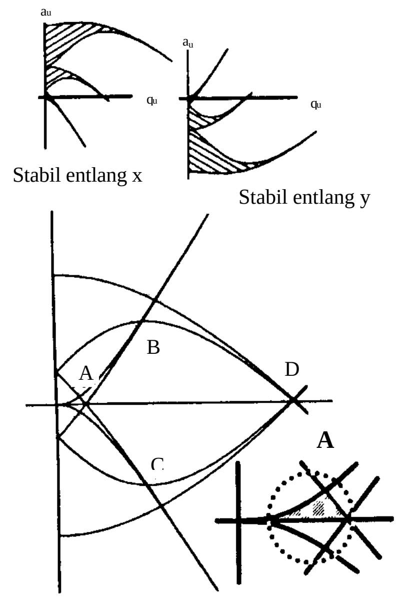


Abb.2.12 Stabilitätsgebiete für ein Ion entlang x oder y (oben), bzw. x und y (unten); u gibt jeweils x oder y wieder. Die vier Stabilitätsgebiete sind A, B, C oder D. Üblicherweise benutzt man in der Massenspektrometrie das Stabilitätsgebiet A, weshalb es nochmals hervorgehoben wurde.

Beachtet man die Bewegungsgleichungen so bedingt dies, dass sich beim Umschalten von einer Masse auf die andere die Dreiecksfläche proportional ändert. Dies zeigt die folgende Abbildung, aus der ebenfalls ersichtlich wird, dass das Scannen entlang einer Linie, die das U/V-Verhältnis konstant hält, die successive Detektion verschiedener Massen ermöglicht.

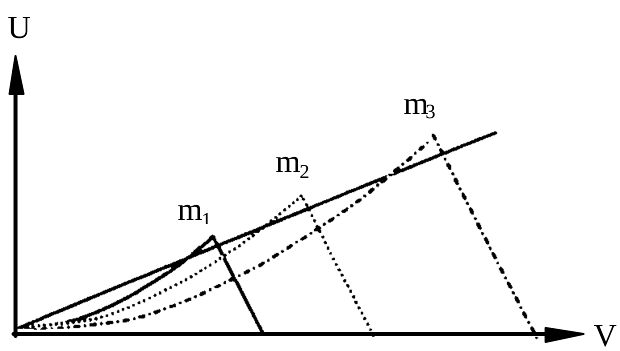


Abb.2.13 Stabilitätsgebiete als Funktion von U und V für Ionen unterschiedlicher Masse [m_1<m_2<m_3] Durch lineares Verändern von U können Ionen successive bestimmt werden.

Das Quadrupol ist ein echter m/z-Analysator, der unabhängig von der kinetischen Energie der zu detektierenden Ionen ist. Voraussetzungen zu ihrer Detektion sind:

a) Die Weglänge im Analysator muss groß genug sein, damit die Ionen hier einige Schwingungen ausführen können

b) Die Zeit, den Analysator zu verlassen, muss, verglichen mit dem Wechseln von einem m/z zum anderen, gering sein.

Dies bedingt kinetische Energien von einem bis einigen hundert eV. Die kleinen Potentiale in der Quelle erlauben eine relativ große Drucktoleranz. Quadrupole haben zudem die Eigenschaft, die Ionenbahnen zu fokussieren. Am besten lässt sich dies anhand der folgenden Abbildung erläutern.

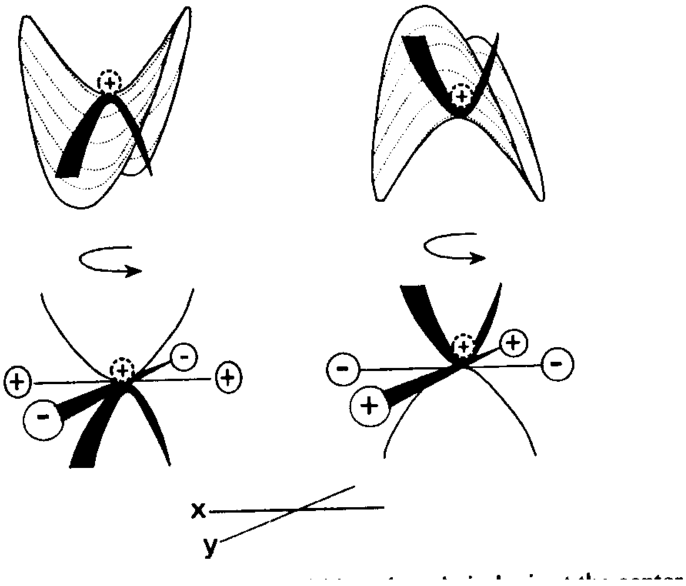


Abb.2.14 Das Verhalten eines positiven Ions in einem Quadrupolfeld.

Die potentielle Energie des Ions nimmt von der Mitte des Quadrupolkanals zu den positiven Quadrupolstäben hin zu und zu den negativen -stäben hin ab. Das alternierende Feld bedingt einen Wechsel des Potentialvorzeichens. Ist die Frequenz ausreichend, so wird ein Ion entlang des zunächst negativen Feldes beschleunigt und trifft auf einen nun positiven Potentialwall, der das Ion erneut zur Mitte des Quadrupolkanals hin beschleunigt. Auf diese Art werden selbst Ionen, die in Folge von Kollisionen aus ihrer Bahnrichtung gebracht wurden, wieder in die Mitte des Quadrupolkanals fokussiert. Dieser Fokussierungseffekt ist wichtig, um die Transmission von Ionen nach Kollisionen zu erhöhen.

2.3.3.2 Der Quadrupol-Ionenfallen-Analysator oder Quistor

2.3.3.2.1 Grundlagen

Paul und Steinwedel, die bereits den Quadrupolanalysator beschrieben hatten, beschrieben 1960 auch erstmals eine Ionenfalle. Das Prinzip wurde von Stafford et al. für die Praxis weiterentwickelt. Der Quistor besteht aus einer kreisförmigen Elektrode mit zwei sphärischen Aufsätzen am Anfang und am Ende. Die folgende Abbildung zeigt einen vollständigen Quistor, einen Ausschnitt aus der Ionenfalle und auf der rechten Seite die Figuren, die man erhält, wenn man feinen Aluminiumstaub in ein Quadrupolfeld injiziert. Die Teilchen rotieren um r und oszillieren entlang z, was eine achterförmige Bahn ergibt.

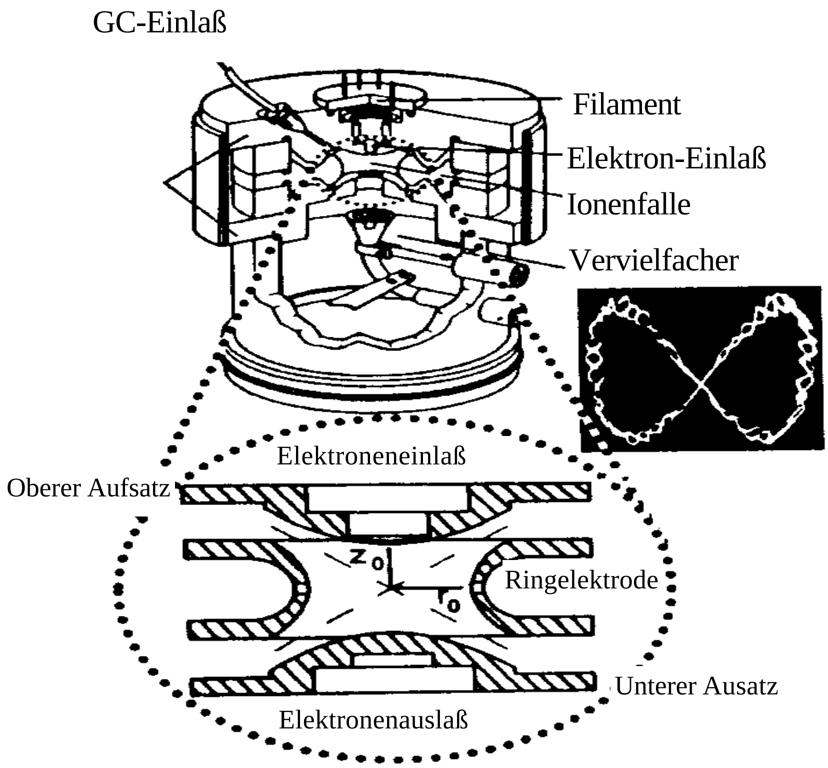


Abb.2.15 Ionenfallen-Massenspektrometer der Fa Finnigan MAT

Bildlich kann man sich die Ionenfalle als Quadrupol vorstellen, der um sich selbst derart gebogen ist, dass er eine Schleife bildet. Der innere Stab ist zu einem Punkt reduziert worden, während der äußere die Ringelektrode bildet und die oberen und unteren Stäbe die Aufsätze sind.

Das Überlappen des festen Potentials mit einem Wechselpotential ergibt eine Art dreidimensionalen Quadrupol, in dem die Ionen aller Massen auf dreidimensionalen, achterförmigen Bahnen gefangen sind. Durch Anlegen einer Resonanzfrequenz entlang der z-Achse ist es möglich, Ionen einer bestimmten Masse auszustoßen. Wie im Fall von Quadrupol-Analysatoren wird ein Potential Φ_0, die Summe eines festen und eines Wechselpotentials, an die Aufsätze gelegt, während $-\Phi_0$ an die Ringelektrode gelegt wird. Somit muss das resultierende Feld dreidimensional betrachtet werden. Im Gegensatz zum Quadrupolanalysator, bei dem nur Ionen mit einem bestimmten m/z passieren können, befinden sich alle möglichen Ionen mit verschiedenen m/z in der Ionenfalle, und nur Ionen mit einer bestimmten Masse werden ausgestoßen, um so das Massenspektrum zu erhalten.

2.3.3.2.2 Detektion in der Ionenfalle

In den ersten Detektionsversuchen wurden die Ionen durch Elektronenstöße auf die aus dem Gaschromatographen eluierten Bestandteile dargestellt, wobei Helium als Trägergas verwendet wurde. Somit gab es keine externe Quelle. Die Ionen wurden durch Elektronenstöße dargestellt und in der Falle gelagert, indem eine Radiofrequenz mit geringer Amplitude und ohne Gleichspannung angelegt wurde. Die Ionen wurden dann massenabhängig aus der Falle herausgestoßen, wobei man

mit der kleinsten Masse begann. Dies geschah durch das Abtasten des V-Potentials und damit der Amplitude der Radiofrequenz. Deutlicher wird das aus der nächsten Abbildung. Die Ionen, die aus dem Stabilitätsgebiet ausgeworfen werden, gelangen in ein anderes Gebiet, in dem sie zwar stabil entlang ihrer Kreisbahn r, aber instabil bezogen auf z sind. Aus diesem Grund werden die Ionen aus der Falle entlang der z-Achse extrahiert.

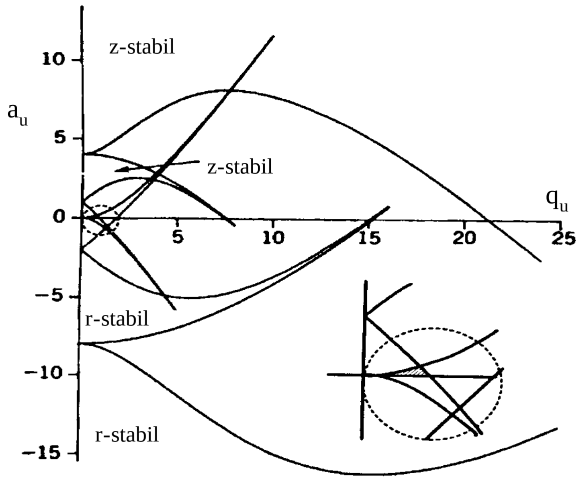


Abb.2.16 Stabilitätsgebiete entlang r und z. Das gemeinsame Gebiet (sowohl r- als auch z-stabil) wurde nochmals hervorgehoben.

Gängige Ionenfallen hatten einen Durchmesser von 1 cm und eine Radiofrequenz von 1.1 MHZ. Somit entsprach die höchste stabil zu lagernde Masse 00,08898 V. Da die höchste anlegbare Spannung bei 7500 V liegt, entspricht dies einer Masse von 650 u. Da die Ionen durch Abstoßung dazu tendieren, ein immer größeres Volumen einzunehmen und damit größere Flugbahnen notwendig werden, musste ein inertes Gas wie He eingelassen werden, um durch Stöße die Ionen zu verlangsamen und damit ihre Flugbahnen zu stabilisieren. Der hierfür notwendige Druck betrug $\approx 10^{-3}$ mbar, so dass einfache Vakuumpumpen zur Aufrechterhaltung des Betriebsdrucks notwendig waren. Damit war der Massendetektor einfach und recht billig, hatte aber den Nachteil, nur Massen bis 650 u zu detektieren.

Seit 1996 werden solche Detektoren nicht mehr hergestellt, sie wurden durch hochauflösende, hohe Massen detektierende Ionenfallen ersetzt.

2.3.3.2.3 Hochauflösende Detektoren

Die Weiterentwicklungen machten den Detektor unabhängig von einem GC-Einlass; heute ist jede Art von Ionenquelle als Ionenlieferant möglich. Die folgende Abbildung zeigt ein Gerät mit einer FAB-Quelle. Diese Technik erscheint am vielversprechendsten, um hohe Massen auf den Flugbahnen der Ionenfalle zu stabilisieren.

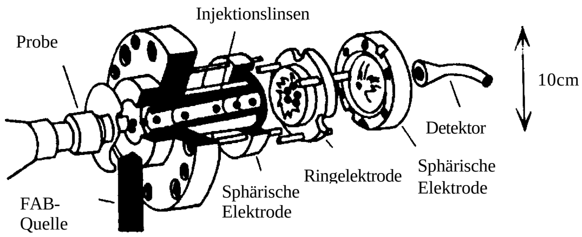


Abb.2.17 Ionenfalle mit einer externen FAB-Quelle

Die folgende Abbildung zeigt ein FAB-Spektrum von Ionenclustern, als Folge des Beschusses mit CsI.

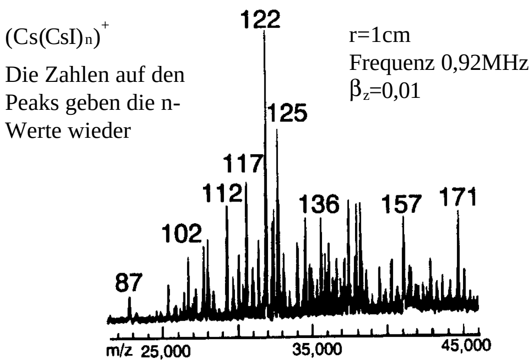


Abb.2.18 Massenspektrum einer CsI-FAB-Quelle

Ein Ion mit einer bestimmten Masse oszilliert sowohl entlang der r- als auch der z-Koordinate mit einer bestimmten Frequenz, die sich von der des RF-Feldes unterscheidet. Durch Überlagerung der Radiofrequenz mit einem neuen festen Potential und durch seine Abstimmung auf die charakteristische Ionenfrequenz wird die Energie auf das Ion übertragen. Die Bahn wird entlang der z-Achse destabilisiert; man spricht auch von einer resonanten Austreibung (resonant expulsion).

Verbesserungen in der Leistung der Ionenfallen wurden durch Kombination der resonanten Expulsion (Erhöhung der Massendetektion) mit einer Verringerung der Scanrate erreicht. Eine Auflösung bis hin zu 100000 Da ist möglich, ebenso eine Erhöhung der Genauigkeit.

2.3.3.3 Der Time-of-Flight-Analysator (TOF)

Hierbei werden Ionen gebündelt aus einer Quelle emittiert, durch ein Potential V_s beschleunigt und nach einer bestimmten Flugstrecke d detektiert und die Flugzeit gemessen. Durch diese Technik werden alle Ionen in einer kurzen Zeitspanne produziert und nacheinander detektiert, als Folge dessen ist die Detektorempfindlichkeit sehr hoch. Eine Renaissance erlebten diese, bereits 1955 beschriebene Methode Ende der 80er Jahre, da es mit Hilfe der Computertechnik erstmals möglich war, die große Datenmenge schnell zu bearbeiten. Desweiteren forderten die modernen Quellen wie gepulste Laser die TOF-Analysatoren. Die folgende Abbildung zeigt das Schema eines TOF-Analysators, als Ionisationsquelle dient ein Laser.

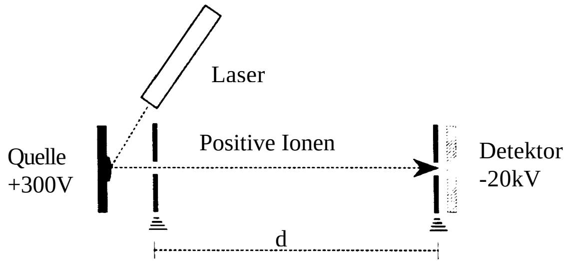


Abb.2.19 Schematische Darstellung eines Time-of-Flight-Analysators mit Laserionenquelle

Ein Ion mit der Masse m, das die Quelle verlässt hat die Gesamtladung q = ze und die kinetische Energie $E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = qV_s$. Die Zeit die es benötigt um die Strecke d zurückzulegen wird durch die Gleichung t = d/v wiedergegeben, so dass die benötigte Zeit in Abhängigkeit von der Masse, Ladung und angelegten Beschleunigungsspannung durch

$$t^2 = \frac{m}{2}\left(\frac{d^2}{2V_s e}\right) \qquad (2.8)$$

gegeben ist. Folglich kann man m/z aus der Messung von t^2 ableiten, wenn die in Klammern gesetzten Parameter konstant bleiben.

Im Prinzip hat ein TOF-Analysator keine Massenbegrenzung, was ihn besonders zur Analyse von Ionen die eine sehr hohe Masse haben und unter weichen Ionisierungsbedingungen hergestellt wurden, geeignet macht. Eine Verbesserung der Auflösung kann zudem mit einem elektrostatischen Reflektor, dem sog. Reflektron wie in Abbildung 2.20 gezeigt erreicht werden.

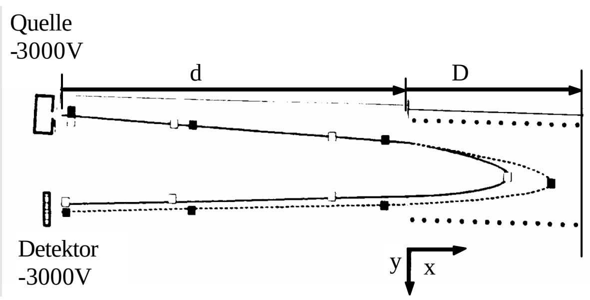


Abb.2.20 Schematische Darstellung eines Time-of-Flight-Analysators der mit einem Refektron versehen ist.
¦ Flugbahn der Ionen mit einer gegebenen Masse und der "richtigen" kinetischen Energie.
? Flugbahn der Ionen mit der gleichen Masse aber einer geringeren kinetischen Energie.
Bei geeigneten Bedingungen können beide Ionen gleichzeitig detektiert werden.

Beträgt die Stärke des elektrischen Feldes im Reflektron E, so kann ein Ion mit der kinetischen Energie E_{kin} und der Geschwindigkeit v_{ix} x_m weit in das Reflektron eindringen bevor seine Geschwindigkeit in x-Richtung Null ist und es zurückgestreut wird. Somit gilt:

$$x = \frac{E_{kin}}{qE} \tag{2.9}$$

Der größte Teil der in das Reflektron eindringenden Teilchen hat die Geschwindigkeit $v_{ix}/2$. Somit benötigen sie für die Eindringtiefe x die Zeit:

$$t_0 = \frac{x2}{v_{ix}} \tag{2.10}$$

3 Nanostrukturen

Auf dem Grund gibt es ausreichend Platz.
Sobald ich dies sage, erzählt man mir etwas über die Miniaturisierung und wie weit doch diese heute schon fortgeschritten sei. Man erzählt mir auch von Elektromotoren von der Größe eines Fingernagels. Und man sagt mir auch, es gebe ein Gerät auf dem Markt, mit dem man das Vaterunser auf einen Stecknadelkopf schreiben kann. Aber das ist noch gar nichts – dies ist der naheliegendste und unsicherste Schritt in die Richtung die ich zu diskutieren beabsichtigte. Die [unsichtbare] Welt ist eine wahnsinnig kleine Welt.[6]
Richard P. Feynman (1959)

Nanostrukturen sind Systeme, deren Größe im Bereich von einigen bis einigen hundert Nanometern liegt (griechisch: nano = Zwerg). In der Natur sind Systeme dieser Größenordnung als essentielle Bausteine des Lebens bekannt: Proteine, DNA etc. Im Gegensatz zu makroskopischen Systemen ist hier jedes einzelne Atom für die Eigenschaften des Systems entscheidend. Viele biologische Strukturen entstehen durch Selbstorganisation auf molekularer Ebene. Dabei werden durch nicht kovalente Bindungen wohl defnierte Systeme geformt[12]. In der Technik sind heute Systeme im Mikrometerbereich Standard: Computerprozessoren, Mikromechanik, etc. In diesem Größenbereich ist die Abweichung der Eigenschaften des Systems von den Festkörpereigenschaften oft noch zu vernachlässigen. In Nanostrukturen können dagegen Quanteneffekte eine Rolle spielen. Ebenfalls ist zu berücksichtigen, dass die Zahl der Oberflachenatome im Verhältnis zur Zahl der Volumenatome so stark zunimmt, dass diese Systeme oberflächendominiert sind. Ein bekanntes Beispiel für Nanostrukturen ist das C_{60}, eine Hohlkugel aus 60 Kohlenstoffatomen[13]. Als Festkörper stellt es die dritte stabile Form des Kohlenstoffs neben Graphit und Diamant dar. Mittlerweile ist es auch gelungen Röhren Nanotubes aus Kohlenstoff herzustellen[14,15]. Diese Nanotubes kann man als gigantische Moleküle auffassen, die mehr als eine Million Kohlenstoffatome enthalten können und völlig neuartige mechanische, thermische und elektrische Eigenschaften besitzen[16] (Abb. 3.1).

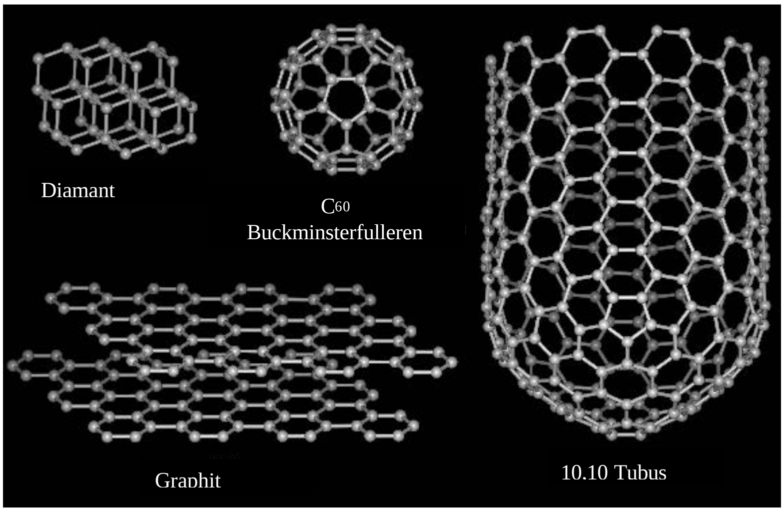


Abb. 3.1 Modifikationen des Kohlenstoffs

[6] There's Plenty of Room at the Bottom
As soon as I mention this, people tell me about miniaturization, and how far it has progressed today. They tell me about electric motors that are the size of the nail on your small finger. And there's a device on the market, they tell me, by which you can write the Lord's Prayer on the head of a pin. But that's nothing; that's the most primitive, halting step in the direction I intended to discuss. It is a staggeringly small world that is below.
Richard P. Feynman (1959)

Bei der Herstellung von Nanostrukturen unterscheidet man zwischen der top-down-Methode, bei der zur Strukturbildung aus einem Substrat gezielt Materie entfernt wird (Lithographie) und der bottom-up-Methode, bei der auf einem Substrat durch Hinzufügen von Materie Strukturen entstehen (Inselwachstum, Adatome, Cluster). Die Strukturierung erfolgt entweder parallel - die einzelnen Nanostrukturen werden gleichzeitig auf einer makroskopischen Probe erzeugt - oder seriell { die einzelnen Nanostrukturen werden nacheinander einzeln erzeugt.

3.1 Lithographie

Die Bauelemente in der Mikroelektronik wie z.B. Computerprozessoren (CPU) oder Speicherbausteine werden mittels optischer Lithographie hergestellt (Abb.3.2). Dabei wird zuerst eine Maske erstellt, die die Struktur des Bauelements vorgibt. Auf die Oberfläche eines Siliziumwafers wird z.B. ein strahlungsempfindlicher organischer Lack aufgebracht, der durch diese Maske belichtet wird. Nach Entwicklung des Lacks können die freien Stellen auf der Waferoberfläche gezielt bearbeitet werden, z.B. durch Ätzen, Dotieren, Oxidieren, etc. Dieser Prozess ist parallel, d.h. die komplette Struktur kann prinzipiell in einem oder mehrere Prozessschritte auf das Substrat übertragen werden, wodurch die Produktion großer Stückzahlen möglich ist, sobald eine Maske vorhanden ist. Bei einem so komplexen Bauelement wie einer CPU sind allerdings über 1000 Einzelschritte nötig. Die Maskentechnik ermöglicht die Herstellung von Bauelementen mit nicht periodischen Strukturen, dies ist Voraussetzung für elektrische Schaltkreise. Die minimale Strukturbreite beträgt zur Zeit 180 nm. Die Begrenzung bei der weiteren Verkleinerung der Strukturen ist die Lichtbeugung[17]. Dies umgeht man zunächst durch Verwendung immer kurzwelligeren Lichts. Zur Herstellung von noch kleineren Nanostrukturen erforscht man Lithographie mit Licht im extremen Ultraviolett und Röntgenstrahlung, aber auch Elektronenstrahl - und Ionenprojektions-Lithographie[18].

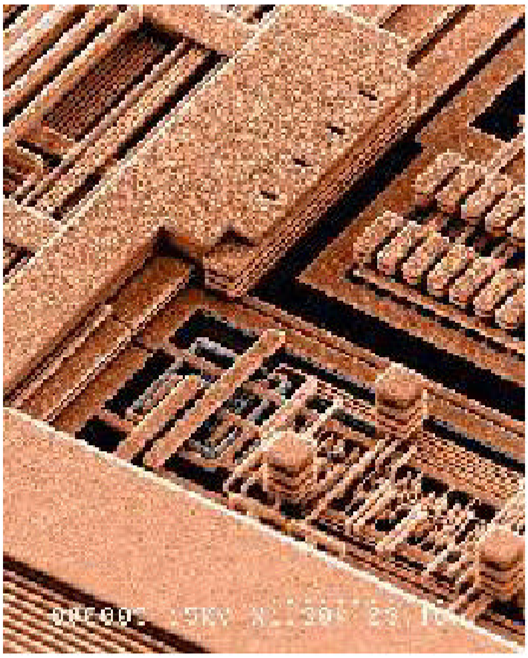


Abb. 3.2: Ausschnitt eines in Kupfertechnologie gefertigten PC der neusten Generation mit sechs Metallisierungslagen

3.2 Inselwachstum

Ein Adsorbat, dessen Atome untereinander stärker gebunden sind als die Bindung zum Substrat, bildet beim Aufdampfen dreidimensionale Inseln auf der Substratoberfläche (Vollmer-Weber-Wachstum). Da die Größe und die Anzahl der Inseln durch die Wahl der Aufdampfparameter, z.B. Substrattemperatur oder Aufdampfrate beeinflusst wird, kann man sowohl viele kleinere Inseln als auch wenige große Insel erzeugen[19]. Ein Nachteil des reinen Vollmer-Weber-Wachstums liegt in dem Problem, die Anzahl, die Größe und die Größenverteilung für verschiedene Materialien zu kontrollieren.

Bringt man wenige Monolagen Goldatome auf dem Schichtstrukturhalbleiter Wolframdiselenid (WSe_2) auf, dann bilden sich überwiegend dreieckige Inseln mit einer schmalen Größenverteilung, deren Durchmesser etwa 20 nm und deren Höhe typischerweise 2 nm beträgt (Abb. 3.3).

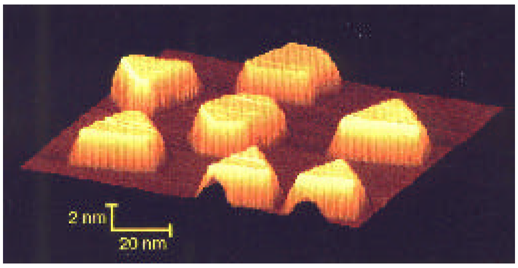


Abb. 3.3: Goldinseln auf einer Wolframdiselenid-Oberfläche

Die Inseln sind an den Symmetrieachsen der Substratoberfläche ausgerichtet. Das gleiche Experiment auf Wolframdisulfid (WS_2) liefert im Gegenteil dazu eine breite Größenverteilung und keine konstante Höhe der Inseln[20].

Auch durch Manipulation während des Wachstums können Inseln mit einer schmalen Größenverteilung erzeugt werden. Ein Beispiel ist die Verwendung von Kolloidmasken. Wird vor dem Aufdampfen eine Monolage Kolloidpartikel auf die Oberfläche des Substrats aufgebracht und nur durch die Lücken zwischen den Kolloiden durchgedampft, so entstehen dreieckige Strukturen mit enger Größenverteilung und regelmäßiger Anordnung auf dem Substrat. Durch thermisches Ausheilen können die Dreiecke in eine sphärische Form überführt werden[21].

Eine Möglichkeit zu einer nachträglichen weiteren Einengung der Größenverteilung ist der Beschuss von Inseln mit kurzen Laserpulsen. Aufgrund der Größenabhängigkeit der optischen Absorption ist ein vollständiges Verdampfen der kleineren Inseln möglich, wenn die passende Frequenz gewählt wird. Größere Inseln können durch Beschuss mit einer anderen Frequenz solange durch Abdampfen verkleinert werden, bis sie außerhalb der Resonanz sind weniger Strahlung absorbieren. Dadurch kann die Größenverteilung der Inseln deutlich eingeschränkt werden[22].

3.3 Adatome

Die kleinsten Strukturen erhält man durch die Manipulation einzelner Atome. Mit Hilfe eines Rastertunnelspitze (STM) ist es möglich, ein System Atom für Atom zusammenzustellen oder eine

Anwendung zu manipulieren. Ein Beispiel hierfür ist der Quantum Corral, ein Ring aus 48 Eisenatomen auf einer Kupferoberfläche Cu(111) mit einen Radius von 7 nm (Abb. 3.4).

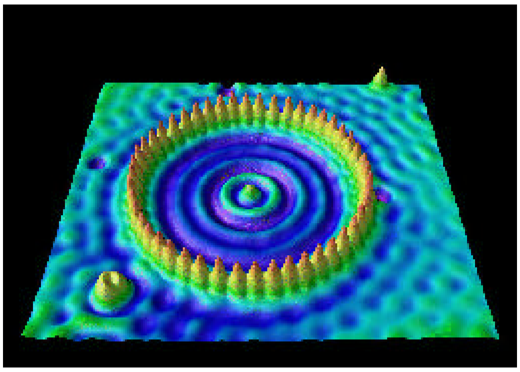


Abb. 3.4: STM - Bild einer stehenden Welle der elektronischen Zustandsdichte der Cu(111) Oberfläche in einem Ring aus 48 Eisenatomen

Dieser Ring bildet eine Barriere für die Elektronen in den Oberflächenzuständen. Das STM bildet die stehende Welle der Zustandsdichte des zweidimensionalen Elektronengases ab. Der Nachteil dieser Methode liegt in der seriellen Erzeugung der Strukturen, d.h. die Strukturen werden einzeln nacheinander hergestellt, was die Herstellung von makroskopischen Proben in sinnvollen Zeiträumen erschwert.

3.4 Cluster

Ansammlungen von Atomen oder Molekülen, deren Anzahl typischerweise zwischen 3 und etwa 100000 liegt, bezeichnet man als Cluster. In der Clusterphysik untersucht man die Änderung der Eigenschaften als Funktion der Clustergröße, also den Übergang vom Atom oder Molekül zum Festkörper[23]. Bei kleinen Clustern kann das Entfernen oder Hinzufügen eines einzelnen Atoms zu einer signifikanten Änderung der physikalischen Eigenschaften führen. Cluster sind perse bereits Nanostrukturen. Erzeugt man diese Cluster in der Gasphase und deponiert sie anschließend auf einem Substrat, so erhält man eine nanostrukturierte Probe (Abb. 3.5).

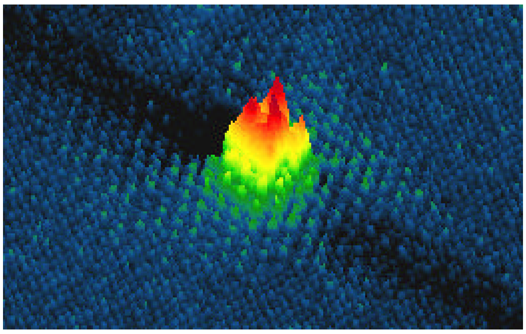


Abb. 3.5: STM - Bild eines Aluminiumclusters auf einer Graphit - Oberfläche

Die Größenverteilung der Cluster ist bei der massenintegrierten Deposition nicht besser als beim Inselwachstum. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Erzeugung der Cluster in der Gasphase, wodurch eine Massenselektion vor der Deposition möglich ist. Ist die Auflösung des Massenspektrometers groß genug, so kann man Cluster monodispers deponieren, d.h. nur Cluster mit der gleichen Anzahl von Atomen. Dabei ist darauf zu achten, dass die Cluster nicht zu kleineren Bruchstücken fragmentieren oder zu größeren Einheiten aggregieren.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Cluster mit elektrochemischen Methoden zu erzeugen und unter Verwendung eines Rastertunnelmikroskops auf einem Substrat zu verschieben[24]. Allerdings ist auch diese Methode seriell, d.h. auch hier werden die Strukturen nacheinander erzeugt. Auf das rein chemische Verfahren der Herstellung und Deposition von sogenannten ligandenstabilisierten Clustern soll hier nicht eingegangen werden. Der Vorteil der Deposition von Clustern aus der Gasphase liegt in der Möglichkeit, das Clustermaterial im Rahmen des Einsatzbereiches der Clusterquelle, und die Größe der Cluster durch die Einstellungen in gewissen Grenzen frei auswählen zu können.

4. Untersuchungsmethoden

4.1 Auger-Elektronenspektroskopie (AES)

Die Auger-Elektronenspektroskopie (AES) ist heute ein bedeutsames und modernes Verfahren der Oberflächenanalyse. Die AES wird zur Lösung vieler technischer Probleme in der Material-, Werkstoff-, und Halbleiterforschung eingesetzt. Der Beitrag der AES ist es, die Elementzusammensetzung in einem oberflächennahen Bereich einer Probe bestimmen zu können. Dazu wird die Probe mit einem Elektronenstrahl definierter Energie bestrahlt und die Energieverteilung der von der Oberfläche der Probe emittierten Elektronen gemessen. Von Interesse ist dabei ein Energiebereich zwischen etwa 50 eV und 2000 eV in dem besonders ausgeprägt die Auger-Elektronen nachgewiesen werden können. Die Energie eines Auger-Elektrons ist charakteristisch für das Atom, von dem es emittiert wird und kann daher zur Elementidentifizierung dienen. Wird die Intensität N als Funktion der Energie E der emittierten Elektronen aufgetragen, so erhält man ein Auger-Spektrum N(E) der Probe.

Mit Hilfe fokussierter Elektronenstrahlen kann die Elementzusammensetzung auch lateral mit einer Ortsauflösung bis zu 100 nm bestimmt werden. Informationen über die Elementzusammensetzung in der Tiefe einer Probe erhält man, wenn die Probe durch ein Ionenätzen abgetragen wird, wobei nach jedem Ätzschritt ein Auger-Spektrum aufgenommen wird.

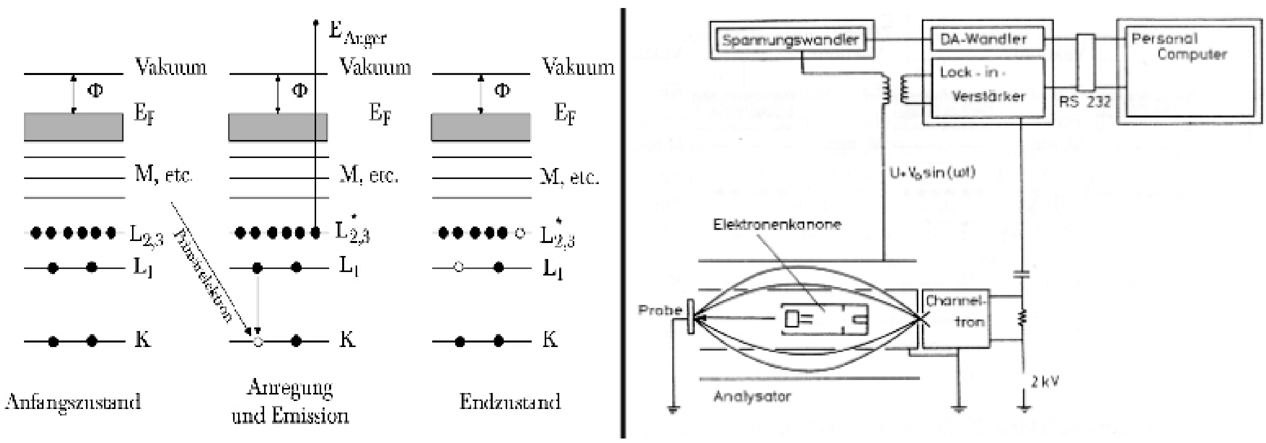


Abb. 4.1 schematische Darstellung des Auger- Prozesses

Energiereiche Elektronen oder Röntgenstrahlen sind in der Lage, ein Elektron aus einer kernnahen Schale (zum Beispiel der K-Schale) herauszuschlagen. Das so gebildete Kation relaxiert, indem ein Elektron aus einer höheren Schale (z. B. der L1-Schale) den nun unbesetzten Zustand in der K-Schale auffüllt. Hierbei wird Energie frei. Diese Energie kann entweder dazu dienen, ein Röntgenquant zu emittieren, man spricht dann von Röntgenfluoreszenz, oder die Energie wird dazu genutzt, strahlungslos ein anderes Elektron aus einer bestimmten, weniger gebundenen Schale (z. B. der L3-Schale) zu ionisieren. Dieser Vorgang wird als Auger-Prozess bezeichnet und ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt.

Diese beiden konkurrierenden Prozesse besitzen eine unterschiedliche Wahrscheinlichkeit (vgl. Abbildung 4.2). Diese Wahrscheinlichkeit hängt von der Kernladungszahl des bestrahlten Elements

ab. So ist bei Elementen mit niedriger Ordnungszahl der Auger-Prozess dominierend und bei Elementen mit hoher Ordnungszahl die Röntgenemission, da die Wahrscheinlichkeit proportional zu Z^4 ist. Die Austrittstiefe der Auger-Elektronen hängt von ihrer kinetischen Energie ab und liegt für Energien zwischen 100 und 300 eV bei etwa 0.8 nm. Aus diesem Grund ist die Auger-Spektrometrie oberflächensensitiv. Sie kann unter anderem als Monitor für die Probenreinheit verwendet werden, da sie zusätzlich elementspezifisch ist. Die Primärenergie der eingestrahlten Elektronen liegt für die optimale Anregung des Auger-Übergangs beim dreifachen Wert des angeregten Auger-Übergangs Zum Nachweis der Auger-Elektronen ist meist ein Zylinderspiegelanalysator (CMA) oder ein Gegenfeldanalysator (RFA: retarding-field-analyser) in Gebrauch.

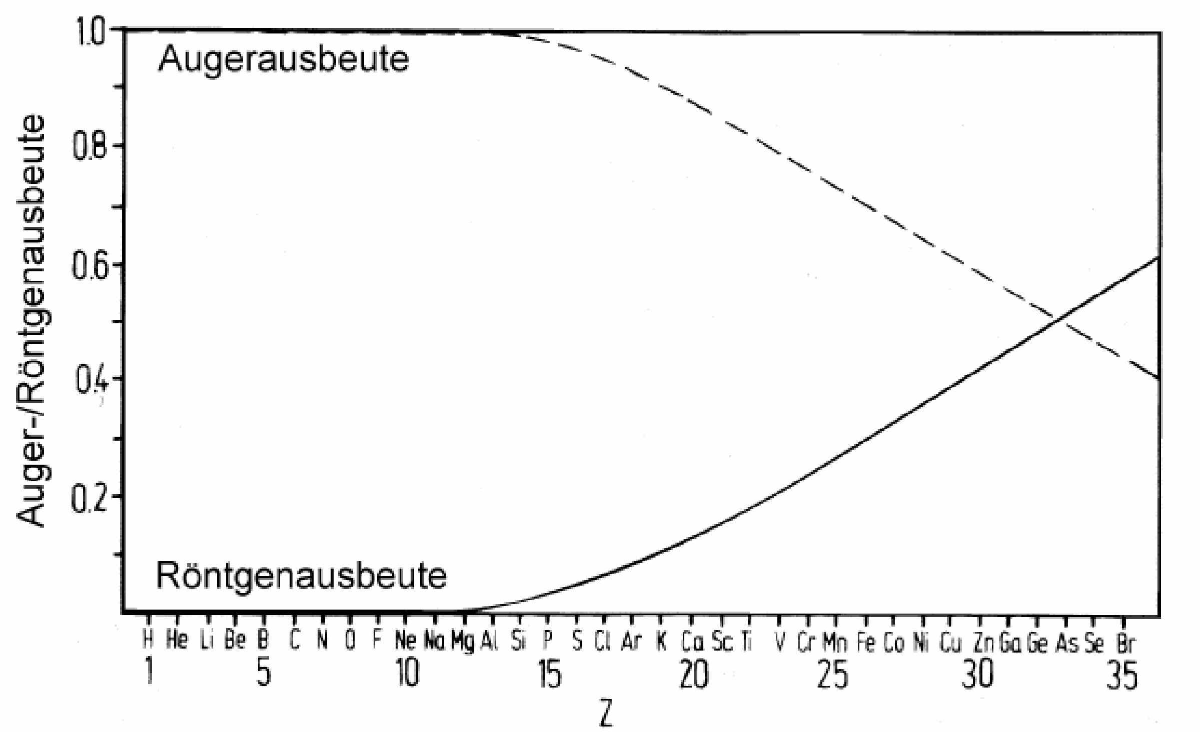


Abb. 4.2 Konkurrierende Prozesse Auger- und Röntgenemission in Abhängigkeit von der Masse

4.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Prinzip des Rasterelektronenmikroskops wurde bereits 1935 durch Knoll entdeckt, ist aber erst nach 1960 technisch bedeutsam geworden. Im Falle des Rastermikroskops werden die Objektpunkte durch einen feinen Elektronenstrahl mit einem Durchmesser von maximal 10nm rasterförmig abgetastet. Durch Ablenkspulen wird das zeilenweise Abtasten des Objektes ähnlich wie in der Fernsehtechnik ermöglicht. An der getroffenen Objektstelle werden Elektronen zurückgestreut bzw. Sekundärelektronen ausgelöst, die durch einen Elektronendetektor registriert werden. Das daraus resultierende Signal wird registriert und zur Steuerung der Helligkeit einer Fernsehbildröhre verwendet, deren Elektronenstrahl synchron zu dem Abtaststrahl im Rastermikroskop zeilenweise über den Bildschirm geführt wird. Auf diesem Weg erhält man ein Bild der abgetasteten Oberfläche auf dem Leuchtschirm der Bildröhre.

Das Rasterelektronenmikroskop ist besonders zur Abbildung der Oberflächen massiver Proben geeignet; es zeichnet sich gegenüber dem Lichtmikroskop durch seine große Auflösung und Schärfentiefe aus, die es besonders zum Studium rauher und zerklüfteter Oberflächen geeignet machen. Die Auflösungsgrenze liegt bei 20 nm; selbst eine Elektronensonde mit weitaus geringerem Durchmesser kann aufgrund der durch die Elektronenstreuung im Objekt bedingten Emission von Sekundärelektronen in der weiteren Umgebung zu keiner größeren Auflösung führen. Dieser Diffusionshof kann sich jedoch in dünnen Schichten nicht ausbilden, so dass im Falle dünnster Objektschichten die Auflösung bedeutend heraufgesetzt werden kann; man spricht in diesem Falle von Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM). Bei der Transmissions-Elektronenmikroskopie wird die Probe durchleuchtet, so dass keine Reflektion auftreten kann. Auf sie soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden.

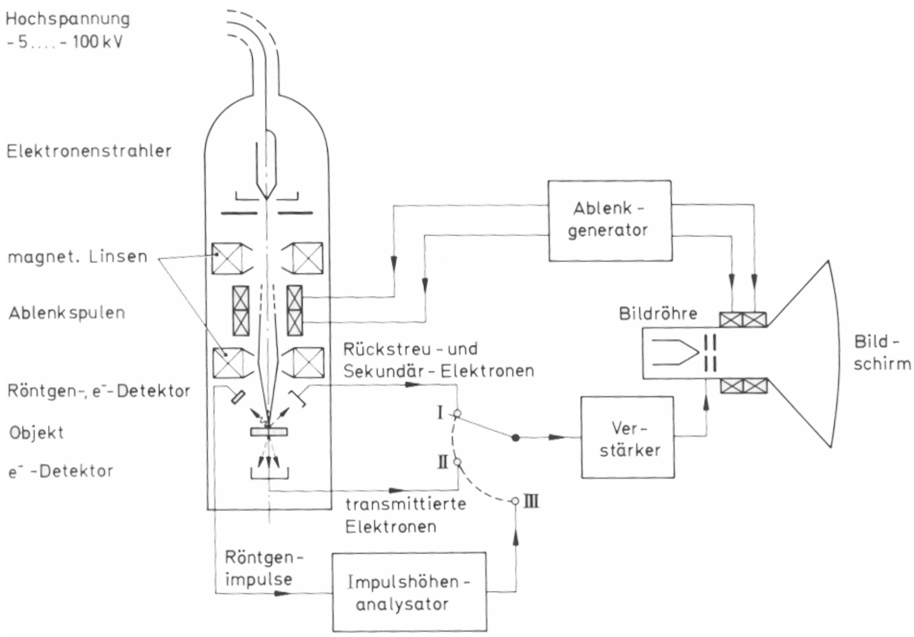


Abb. 4.3 Prinzipieller Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops

4.3 Photoelektronenspektrometrie

Mitte der 50er Jahre wurde ein Zusammenhang zwischen der Energie von Photoelektronen und der chemischen Umgebung der an der Anregung beteiligten Oberflächenatome gefunden. Im Bereich der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) müssen die bahnbrechenden Beiträge der Gruppe um Kai Siegbahn (Univ. Uppsala) hervorgehoben werden. Hier wurde die Bezeichnung **ESCA (**Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) geprägt und dokumentiert damit ihre Bedeutung für die Untersuchungen der Chemie und der Physik an Oberflächen. Mit Hilfe der ESCA – Methode kann die elektronische Feinstruktur der inneren Schalen der sondierten Atome erfasst werden. Komplementär dazu ist die Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS), bei der die Eigenschaften der Valenzelektronen sondiert werden. Für die UV-Photoelektronenspektroskopie gelten die gleichen physikalischen Grundlagen zur Beschreibung der Photoemission an Festkörpern wie für die Röntgenphotoelektronenspektroskopie. Die Energie des eingestrahlten Lichts liegt zwischen 10 und 100 eV und ist daher für eine Untersuchung der Valenzelektronen geeignet. Die aus den Messungen gewonnenen Informationen sind nicht elementspezifisch, sondern geben Auskunft über die Art der chemischen Bindung. In der Regel wird bei konstanter Photonenenergie die Verteilung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen gemessen. Die so erhaltene Energieverteilungskurve wird als **EDC** ***(****Energy Distribution Curve*) bezeichnet.

4.3.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Nach einer grundlegenden Betrachtung der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (kurz XPS vom englischen X-Ray Photoelectron Spectroscopy) und einer Beschreibung der technischen Realisierung wird im letzten Abschnitt dieses Kapitel über XPS auf die Auswertung der erhaltenen Daten eingegangen. Für die beiden Abschnitte über Grundlagen und Technik von XPS dienten neben [25] auch noch[26,27,28,29,30,31].

4.3.1.1 Grundlagen

In den meisten kommerziellen Geräten befindet sich als Röntgenquelle eine mit Magnesium (Mg) bzw. Aluminium (Al) beschichtete Anode. Die hier erzeugte Röntgenstrahlung wird auf die Probe gerichtet und vermag Elektronen aus den Atomorbitalen aus zulösen (Photoeffekt). Im einfachsten Fall lässt sich dieser Prozess als Einteilchenanregung verstehen, wie er schematisch in Abb. 15 gezeigt ist. Nimmt man dabei an, dass sich, bis auf das photoemittierte Elektron, die elektronische Struktur des Atoms nicht verändert (Koopmannsches Theorem), so ist die Lenard-Einstein-Gleichung eine gute Beschreibung der Photoionisation.

$$E_{Kin} = hn - I$$

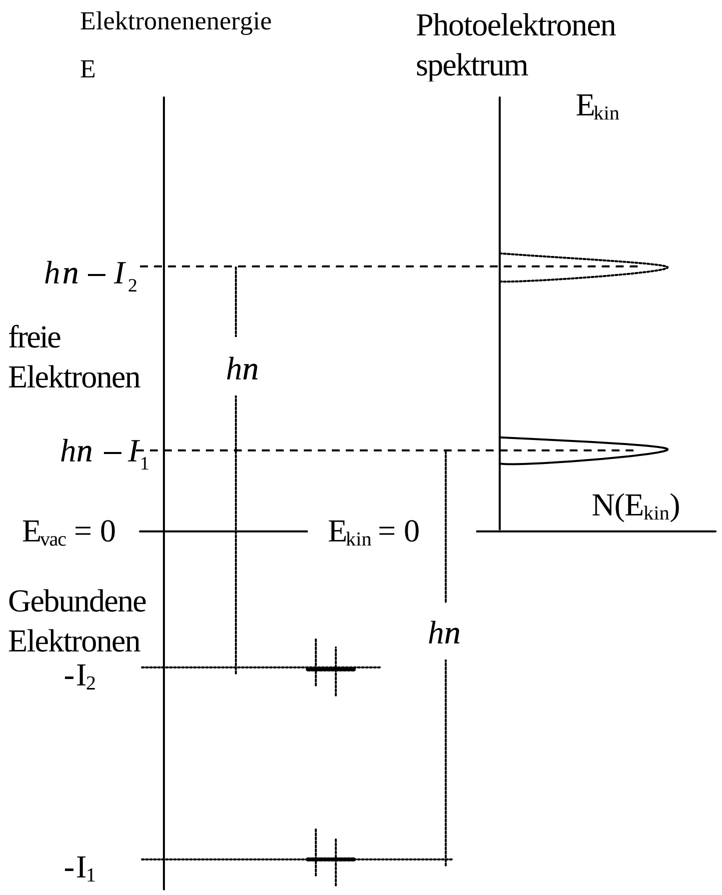


Abb. 4.4 Idealisierte Darstellung des Photoionisationsprozesses und Photoelektronenspektrums N(Ekin) fir Atome hn ist die Energie die anregenden Strahlung und I die Ionisierungsenergie; entnommen aus[32]

Da die kinetische Energie E_{kin} der emittierten Elektronen von der Energie der anregenden Röntgenstrahlung abhängt, rechnet man diese in der Regel in die Bindungsenergie (BE) der Elektronen um. In der bis jetzt angenommen Näherung ist diese mit der positiven Ionisierungsenergie identisch.

$$BE = hn - E_{kin}$$

Die so erhaltene Bindungsenergie der Rumpfelektronen ist charakteristisch für die einzelnen Elemente, so dass bereits in dieser ersten Näherung Aussagen über die Elementzusammensetzung einer Probe getroffen werden können.

Für eine genauere Betrachtung ist diese Näherung jedoch unzureichend und die kinetische Energie der emittierten Elektronen liegt höher, da sich das entstehende (N-1)–Elektronensystem nicht in seinem Grundzustand befindet. Die bei seiner Relaxation freiwerdende Energie kann dann teilweise auf das emittierte Elektron übertragen werden. Bei Festkörpern kommt zusätzlich zu der Bindungsenergie noch die Austrittsarbeit Φ als Subtrahend von der Photonenenergie hinzu.

$$BE = hn - E_{kin} - \Theta$$

Bei Isolatoren muss auch die Energieverschiebung der Bindungsenergie, die durch die Aufladung der Probe entsteht, berücksichtigt werden.

Betrachtet man jedoch nicht nur die reinen Elemente, sondern auch ihre chemischen Verbindungen, so stellt man fest, dass die charakteristischen Energielinien der Atome bis zu einigen eV gegenüber den tabellierten Werten der reinen Elemente verschoben sind (siehe Anhang 6.1). Diese Energiedifferenz wird wegen ihres Ursprungs in der chemischen Bindung der Atome auch als „chemische Verschiebung" (engl.: *chemical shift*) bezeichnet. Sie begründet sich in der unterschiedlichen Elektronegativität der Elemente, die ein Maß für die Fähigkeit eines Atoms ist, Valenzelektronen der im Molekül benachbarten Atome an sich zu ziehen. Die so entstehenden Partialladungen, die sich in der Summe über das Molekül aufheben, verändern an den Atomen die effektive Kernladungszahl, was sich wiederum in einer Änderung der Bindungsenergie widerspiegelt. In Abbildung 4.5 ist dies am Beispiel des Trifluorethansäureethylestermoleküls gezeigt.

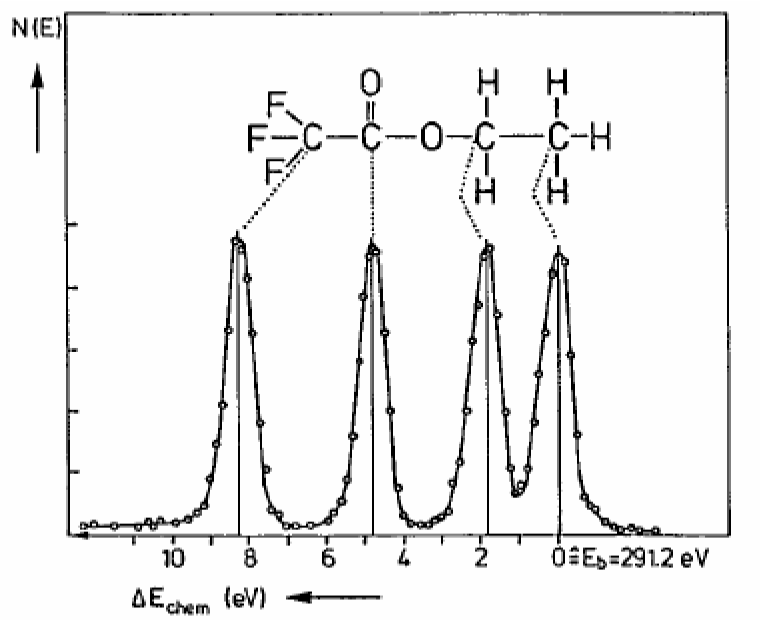


Abb. 4.5 Chemische Verschiebung der Kohlenstoffbindungsenergie am Beispiel des Trifluorethansäureethylestermoleküls entnommen aus [33]

Die gegenüber dem Kohlenstoff (C) elektronegativeren Atome Sauerstoff (O) und Fluor (F) erzeugen an den Kohlenstoffatomen positive Partialladungen, die sich in einer erhöhten Bindungsenergie der 1s-Elektronen des Kohlenstoffs äußern. Neben der chemischen Verschiebung gibt es weitere Effekte, die sich in Photoelektronenspektren widerspiegeln. Der auffälligste äußert sich in der stufenartigen Struktur der Spektren, die vor allem in einem Übersichtspektrum, wie z.B. Abbildung 4.6, sichtbar wird. Ihr Ursprung liegt in Photoelektronen, die nach der Emission an den Atomen der Probe unter Energieverlust gestreut werden. So entsteht hinter jeder charakteristischen Linie in Richtung kleinerer kinetischer Energien ein „Schwanz" inelastisch gestreuter Elektronen.

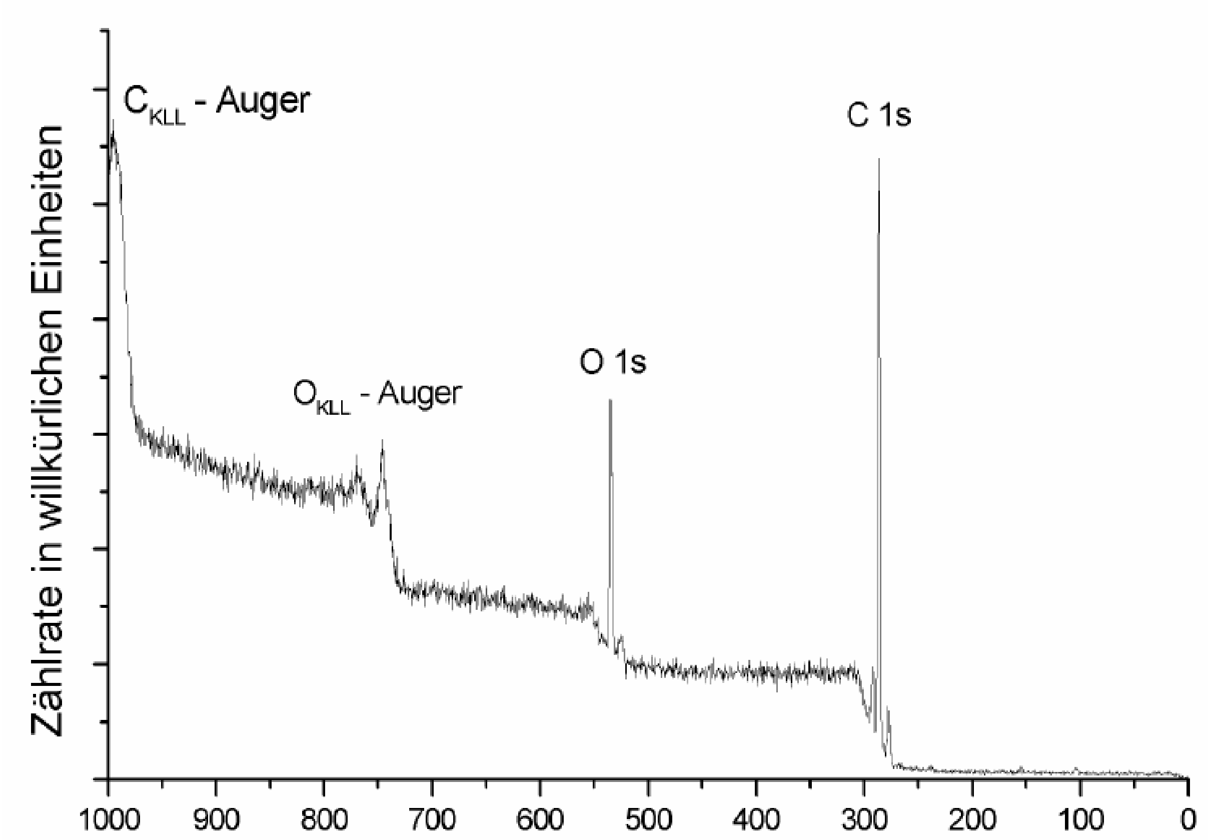


Abb. 4.6 Das Übersichtsspektrum von Polycarbonat als Beispiel für den von inelastisch gestreuten Photoelektronen erzeugten stufigen Untergrund von XPS-Spektren

Ebenfalls im Übersichtspektrum sieht man, dass neben Photoelektronen auch Auger-Elektronen aus der Probe emittiert werden, die aber hier nicht näher behandelt werden. Schließlich soll noch auf die sogenannten „Shake-Up"- bzw. „Shake-Off"-Linien eingegangen werden. Hierbei handelt es sich um Linien, die ihren Ursprung in Zweielektronenprozessen haben. Das emittierte Photoelektron gibt einen Teil seiner kinetischen Energie an ein gebundenes Elektron ab und erscheint um einen entsprechenden Energiebetrag zu höheren Bindungsenergien verschoben im Spektrum. Beim Shake-Up bleibt das angeregte Elektron gebunden, während es beim Shake-Off ebenfalls emittiert wird. Die Energieverschiebung kann einige eV betragen und ist orbitalspezifisch. Beim $\pi-\pi^*$ Shake-Up in einem aromatischen Kohlenstoffsystem zeigt sich eine Erhöhung der Bindungsenergie der C 1s-Linie von ungefähr 6-7 eV.
Die eben beschriebenen Linien haben alle ihren Ursprung in einer tatsächlichen Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe. In vielen Spektren erscheinen jedoch auch sogenannte Geister- oder Satelliten-Linien, die reine Messartefakte sind. Ihr Ursprung liegt z.B. darin, dass die anregende Röntgenstrahlung zumeist nicht mono-chromatisch ist. Diese Artefakte werden im nächsten Abschnitt bei der Beschreibung der Röntgenquelle erläutert.

4.3.1.2 Technik

Die Messungen wurden in der XPS Anlage der Arbeitsgruppe von Dr. Zharnikov, AK Grunze durchgeführt. Daher soll anhand der dort eingebauten XPS-Anlage exemplarisch die bei der XPS benötigte Technik beschrieben werden.

Zum Einsatz kam eine Röntgenquelle des Typs XR3E2 von VG mit Twin-Anoden-Technik und ein Halbkugelanalysator des Typs CLAM 2, der ebenfalls von VG stammt.

Die Röntgenquelle

Die nebenstehende Abbildung zeigt schematisch die Funktionsweise der Röntgenquelle. Bei der Twin-Anoden-Technik kann der Operator zwischen zwei verschiedenen Anodenmaterialien wählen. Üblicherweise handelt es sich um Magnesium (Mg) oder Aluminium (Al). Treffen die beschleunigten Elektronen auf die Anode, so entsteht dort elektromagnetische Strahlung. Sie besteht aus der kontinuierlichen Bremsstrahlung und die für jedes Element charakteristischen Röntgenlinien.

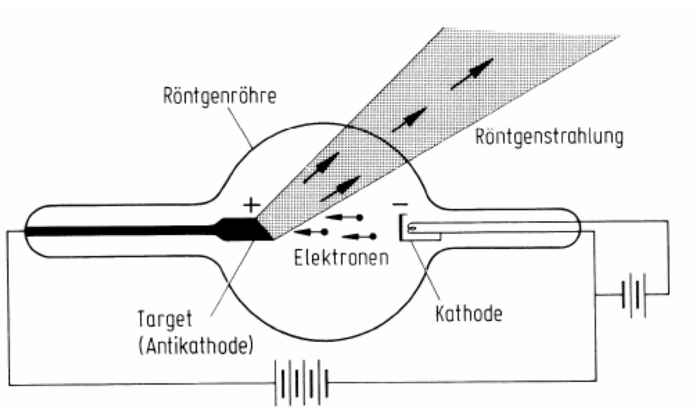


Abb. 4.7 Schemazeichnung einer Röntgenquelle

Die Bremsstrahlung entsteht durch die Abbremsung der Elektronen an der Anode. Daher senden die Elektronen ein kontinuierliches Strahlenspektrum ab. Im Vergleich zu den charakteristischen Röntgenlinien, ist die Intensität der Bremsstrahlung geringer und erzeugt einen Rauschuntergrund. Die charakteristischen Röntgenlinien entstehen, wenn ein einfallendes Elektron ein weiteres aus der inneren Schale der Anodenatome herauslöst. Die so entstehenden Löcher werden unter Emission von Röntgenstrahlung von Elektronen aus höheren Niveaus gefüllt. Da für jedes Element die Energieniveaus charakteristisch sind, haben auch die Röntgenlinien elementspezifische Energien. Bei Aluminium und Magnesium ist die intensivste dieser Linien die $K_{\alpha 1,2}$-Linie, die normalerweise einfach als Kα bezeichnet wird. Dieses ungetrennte Liniendoublet entsteht beim Übergang eines Elektrons von $2p_{\frac{3}{2},\frac{1}{2}} \xrightarrow{hn} 1s$ und hat für Mg die Energie 1253.6 eV und für Al 1486.6 eV.

Neben diesem sind jedoch noch andere Übergänge in der elektronischen Struktur der Anodenelemente, wie z.B. K_{β}, erlaubt. Außerdem können auch bei mehrfachionisierten Atomen Übergänge (z.B. $K_{\alpha 3,4}$) vorkommen. Diese Röntgenstrahlen haben eine feste Energiedifferenz DE zur $K_{\alpha 1,2}$-Linie und erzeugen beim Auftreffen auf die Probe ebenfalls Photoelektronen. Deren kinetische Energie ist ebenfalls um DE verschoben. Sie erzeugen die sogenannten Satelliten-Peaks im Spektrum. Die Energiedifferenz und Intensität für die wichtigsten weiteren Übergänge in Abhängigkeit zur $K_{\alpha 1,2}$-Linie von Magnesium bzw. Aluminium sind in der untenstehenden Tabelle[34] angegeben.

Röntgen-Linie	*Energiedifferenz (eV) und relative Intensität zur $K_{a1,2}$ Linie (%)*	
	Mg	***Al***
K_a	4.5 (1.0)	5.6 (1.0)
K_{a3}	8.4 (9.2)	9.6 (7.8)
K_{a4}	10.0 (5.1)	11.5 (3.3)
K_{a5}	17.3 (0.8)	19.8 (0.4)
K_{a6}	20.5 (0.5)	23.4 (0.3)
K_b	48.0 (2.0)	70.9 (2.0)
Cu K_a	-323.9	-556.9
Al $K_{a1,2}$	233.0	--

Bei alten oder beschädigten Anoden kann solch ein Geisterpeak die Cu Λa-Linie sein. Die Anoden bestehen nämlich zumeist nicht aus massiven Al bzw. Mg, sondern im inneren aus Kupfer (Cu), welches eine einfachere Kühlung der Anode ermöglicht. Eine weitere Ursache für die Geisterpeaks liegt in der dünnen Aluminiumfolie, welche die Öffnung der Röntgenquelle zur Probe verschließt. Sie soll verhindern, dass sich die Probe durch Elektronen aus der Röntgenquelle auflädt, bzw. Sekundärelektronen aus der Probe geschlagen werden, die wiederum im XPS-Spektrum als störende Signale erscheinen. Das Aluminiumfenster wird durch die einfallenden Elektronen jedoch selber zu einer Röntgenquelle, die in einem sehr geringen Maße Bremsstrahlung und die charakteristische Strahlung des Aluminiums emittiert. Ihre Intensität ist jedoch im Allgemeinen so gering, dass sie in den Spektren zu keinen störenden Linien führt. Die Energieverschiebungen für die von Al und Cu hervorgerufenen Geisterpeaks sind ebenfalls in der oben angegebenen Tabelle aufgeführt.

Um diese zusätzlichen Linien der anregenden Röntgenstrahlung zu unterdrücken und eine geringe Halbwertsbreite der anregenden Strahlung zu erlangen, wird häufig noch ein Monochromatorkristall in die Röntgenquelle eingebaut. Hierdurch nimmt jedoch auch die Intensität der Röntgenstrahlung ab. In der hier verwendeten Röntgenquelle stand kein Monochromator zur Verfügung.

Analysator

Um das Spektrum aufzunehmen, benötigt man ein Elektronenenergieanalysator. Man unterscheidet im Wesentlichen zwischen zwei Varianten, deren physikalische Funktionsweise auf einem Retardierungspotential bzw. auf elektrostatischer Ablenkung beruhen. In der XPS haben sich jedoch nahezu ausschließlich Analysatoren der letzteren Variante durchgesetzt. Hierbei beruht die Messung der Elektronenenergie auf der Ablenkung geladener Teilchen in einem elektrostatischen Feld*. Die einfachste Bauform eines solchen Analysators sind zwei mit dem Abstand d parallele Platten, an denen eine Spannung angelegt wird.

* Bei hohen Elektronenenergien verwendet man auch magnetische Felder, da starke Magnetfelder in der Handhabung unproblematischer als die für starke elektrische Felder benötigte Hochspannung sind.

Die Ablenkung *Dy* des eingezeichneten Elektrons ist hierbei nur von dem elektrischen Feld (also der Spannung *U* zwischen den beiden Platten), deren Länge *Dx* und der kinetischen Energie *KE* des Elektrons abhängig.

In der Praxis haben sich jedoch zwei andere Bauformen durchgesetzt: der Cylindrical Mirror Analyser (CMA) und der Concentric Hemispherical Analyser (CHA). Da der verwendete Analysator vom CHA-Typ ist, soll im Weiteren dieser anhand des CLAM 2 beschrieben werden. Der CMA wird in der eingangs erwähnten Literatur näher beschrieben.

Wie in Abbildung 20 gezeigt, werden die von der Probe emittierten Elektronen zuerst in einem Linsensystem auf eine Lochblende fokussiert. Sie bildet den Eingang zu dem aus zwei konzentrischen Halbkugeln bestehenden Analysator. Die Größen der Eingangs- und der Ausgangsblende bestimmen die Abmessung des Akzeptanzfleckes, also den Bereich auf der Probe, von dem Photoelektronen in den Analysator gelangen**.

An die beiden Halbkugeln des Analysators wird eine Potentialdifferenz V angelegt. Da die innere Kugel im Vergleich zum Retardierungspotential positiv ist, werden die Elektronen in Richtung der Halbkugelkrümmung abgelenkt. Bei zu hoher Geschwindigkeit (und somit Energie) werden sie nicht stark genug abgelenkt und treffen auf die äußere Schale, bei zu geringer auf die innere Schale.

Theoretisch können nur Elektronen mit genau der Energie $H{\cdot}V$ den Analysator passieren, wobei H eine durch die Geometrie des Analysators bestimmte Konstante ist. Die so definierte Energie wird daher auch als „*Pass Energ*y“ oder „Analysator-Energie“ bezeichnet. Tatsächlich werden jedoch Elektronen aus einem Energieintervall analysiert, das durch die Dimensionen des Analysators und die *Pass Energy HV* gegeben ist und somit die Auflösung des Analysators bestimmt. Bei konstanter Analysatorgeometrie (also der Normalfall) ist die Auflösung umgekehrt proportional zur *Pass Energy*[35],[36].

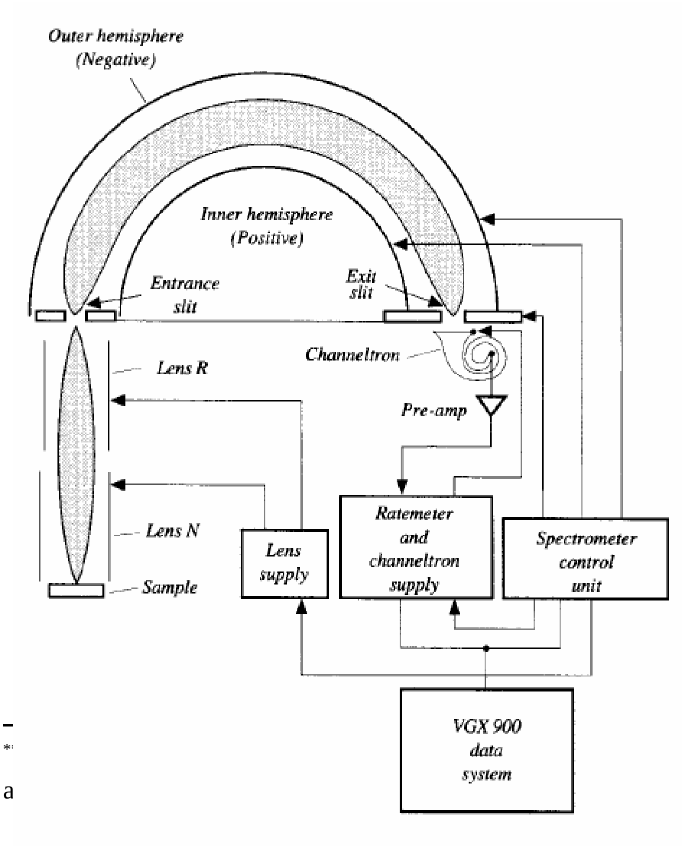


Abb. 4.8 Schemazeichnung des CLAM 2 Elektronenernergie-Analysatorsystems

*
ıgungseffekte und Fehler in den Elektronenlinsen
a

Für den Betrieb dieses Analysators gibt es zwei verschiedene Moden:

- Im CRR (Constant Retard Ratio) Modus wird die *Pass Energy* in ein festes Verhältnis zur kinetischen Energie der zu analysierenden Elektronen gesetzt. Dies hat eine hohe Energieauflösung bei kleinen kinetischen Energien und eine kleine Energieauflösung bei großen kinetischen Energien zur Folge. Dieser Modus findet in der Auger-Elektronenspektroskopie (AES) Anwendung, wo die Peaks eher breiter sind und bei geringen kinetischen Energien liegen.
- Im CAE (Constant Analyser Energy) Modus wird eine konstante *Pass Energy* vorgegeben, woraus eine konstante Energieauflösung resultiert. Die Analyse erfolgt durch Variation eines Retardierungspotentials R, das an der Eingangsblende anliegt. Wegen der konstanten Energieauflösung, wird dieser Modus bei der XPS bevorzugt.

4.1.3.3 Auswertung

Zur Beschreibung der Photoemission kann das 3-Stufen-Modell von Berglund und Spicer herangezogen werden, in dem der gesamte Prozess in drei aufeinanderfolgende Schritte unterteilt wird.

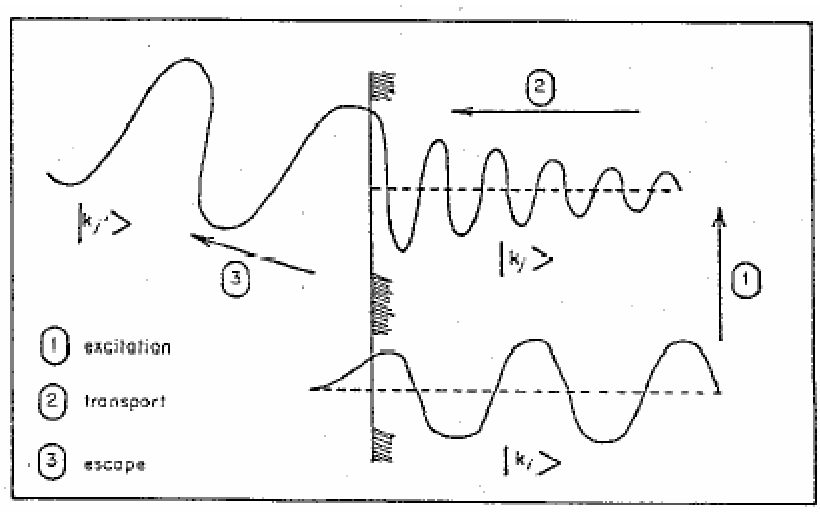


Abb. 4.9
Schematische Darstellung des 3-Stufen-Modells von Berglund und Spicer

Im ersten Schritt absorbiert ein gebundenes Elektron die Photonenenergie bzw. den Photonenimpuls und wird in einen unbesetzten Zustand oberhalb der Fermienergie angehoben. Besitzt das Elektron eine entsprechende Impulskomponente, so läuft es im zweiten Schritt zur Oberfläche. Dabei können Energieverluste durch Anregungen von Phononen oder Plasmonen auftreten. Im dritten Schritt tritt das Elektron aus der Oberflache aus. Dabei wird die senkrechte Impulskomponente des Elektrons durch die . Überwindung der Austrittsarbeit verringert.

Bei Anregung mittels Röntgenstrahlung haben die Photoelektronen kinetische Energien von typischerweise etwa 1000 eV. Die mittlere freie Weglänge für Elektronen dieser Energie liegt in einem Festkörper im Bereich weniger Atomlagen, d.h. diese Analysemethode ist sehr oberflächenempfindlich.

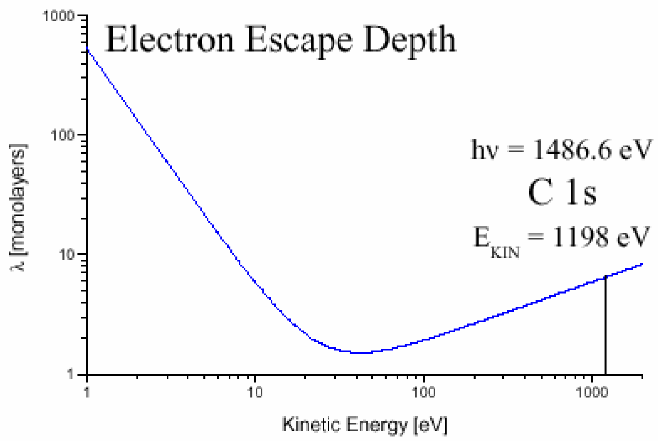


Abb. 4.10 Die Austrittstiefe der Photoelektronen als Funktion der kinetischen Energie

Die mittlere freie Weglänge λ der Photoelektronen als Funktion der kinetischen Energie E wird nach folgender Formel berechnet:

$$l = \frac{538}{E^2} + 0,41\sqrt{aE}$$

Die Atomgröße a ergibt sich aus dem Atomgewicht A, der Dichte ρ und der Avogadrozahl N:

$$a^3 N r = A$$

Daraus errechnet sich für Graphit eine Atomgröße von 0.21 nm. Die Photoelektronen aus dem C 1s Niveau haben also bei Anregung mittels Al $K\alpha_{1;2}$-Strahlung eine kinetische Energie von 1198 eV. Dies ergibt eine Informationstiefe der XPS-Messungen von 6-7 Monolagen (Abb. 4.10).

Zur genaueren Analyse der Spektren muss das Signal der Photoelektronen, die ohne Energieverlust in den Analysator gelangt sind, getrennt werden von dem Signal, das durch die Photoelektronen entsteht, die auf dem Weg zur Oberfläche Energieverluste erfahren habe. Dieser Untergrund errechnet sich als Funktion der kinetischen Energie aus der Anzahl der Photoelektronen (I), die Energieverluste erleiden können, multipliziert mit einer Streufunktion (S). Dabei ist der bereits vorhandene Untergrund aus anderen Linien (I_0) zu beachten

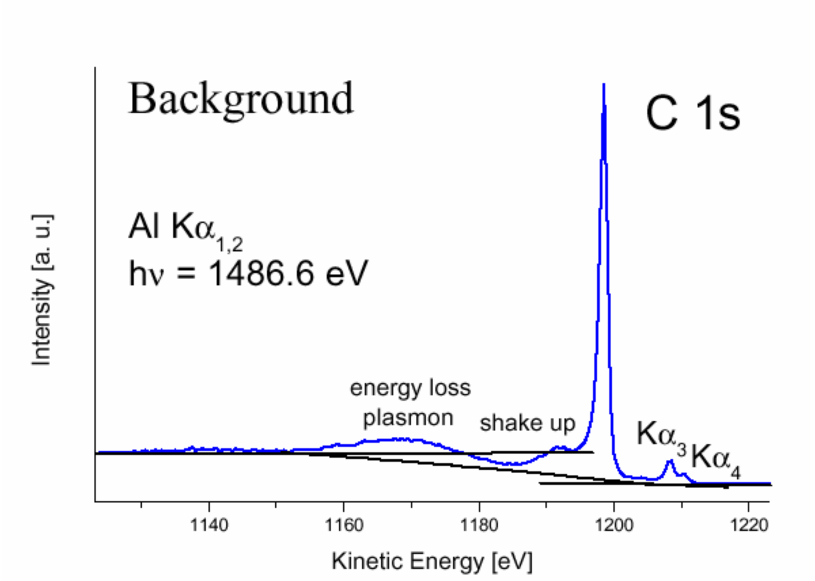


Abb. 4.11 Ein Beispiel eines typischen Photoelektronen-spektrums des Kohlenstoff 1s Niveaus

$$BG(E) = S \int_{E' > E} \left[I(E') - I_0 \right] dE'$$

Berechnet man den Untergrund nach Shirley, wird als Streufunktion eine Konstante eingesetzt. Nach Abzug des Untergrunds enthält das Spektrum eine Hauptlinie, den sogenannten adiabatischen Peak sowie Satellitenlinien bei geringeren kinetischen Energien. Der adiabatische Peak entspricht dem ionischen Grundzustand, der durch die Emission des Photoelektrons entsteht. Durch die Relaxation der Elektronenhülle werden Elektronen in höherliegende Zustände oder das freie Kontinuum angeregt, was zu den „Shake-Up"- bzw. den „Shake-Off"-Satellitenlinien führen können[37]. Auch diskrete Plasmonenverluste können aus dem kontinuierlichen Untergrund heraustreten. Zusätzliche Linien entstehen durch Anregungen mit anderen Linien der Röntgenquelle

bei nicht vollständig monochromatisiertem Licht, z.B. Al Kα_3 und Kα_4. Die Intensitäten dieser Linien betragen einige Prozent der Hauptlinie (Abb. 4.11). Die natürliche Linienbreite des elektronischen Niveaus, aus dem die Photoemission erfolgt, ist gegeben durch die Lebensdauer des Rumpfniveaulochs. Somit hat die spektrale Breite die Form einer Lorentz-Kurve (Abb. 4.12). Auch die anregende Strahlung besitzt eine solche Form Liniebreite.

$$l = l_0 + \frac{2A}{wp} \frac{1}{4\left(\frac{x - x_w}{w}\right)^2 + 1}$$

Andererseits ist die Phononenverbreiterung des Rumpfniveaus ein kollektiver, statistischer Prozess. Er wird ebenso wie die Apparatefunktion des Analysators durch eine Gauss-Kurve (Abb. 3.7) beschrieben.

$$g = g_0 + \frac{A\sqrt{4\ln 2}}{w\sqrt{p}} e^{-4\left(\frac{x - x_c}{w}\right)^2 \ln 2}$$

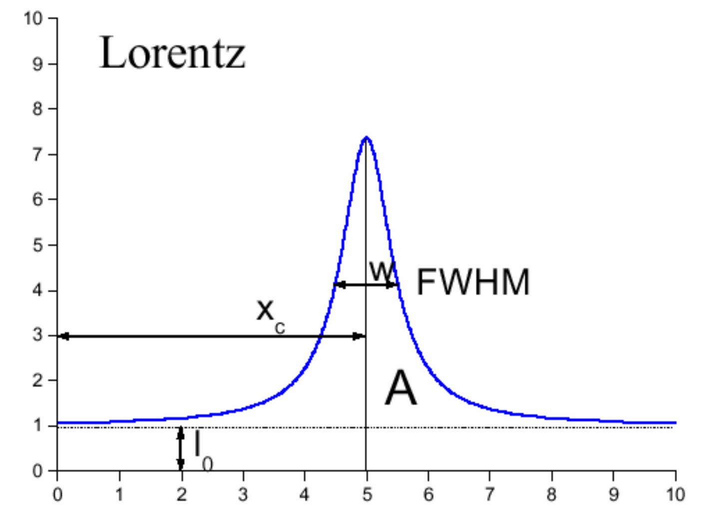


Abb. 4.12: Die Lorentz-Kurve Diese Kurve beschreibt die Frequenz-Bandbreite aufgrund der Lebensdauer

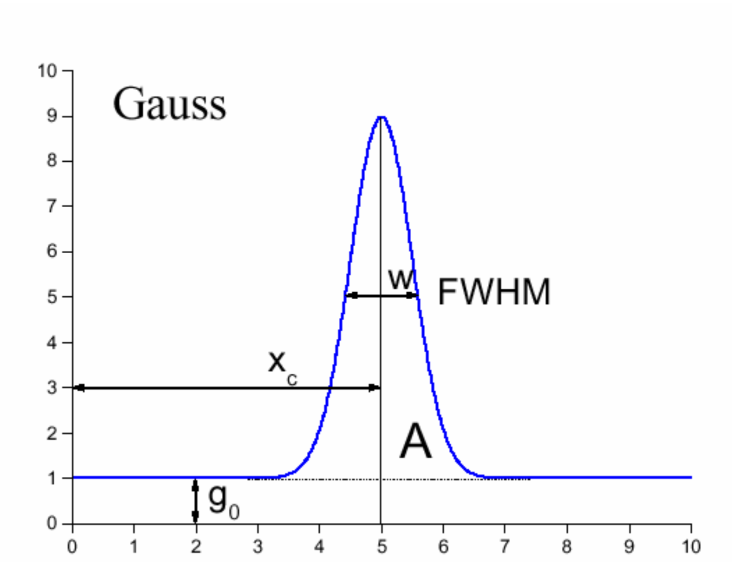


Abb. 4.13: Die Gauss-Kurve Diese Kurve beschreibt die Frequenz-Bandbreite aufgrund kollektiver Wechselwirkung

Die Linienform des Photoelektronenspektrums entspricht damit der Überlagerung von Lorentzkurven und Gauss-Kurven. Die resultierende Kurvenform errechnet sich aus dem Faltungsintegral (Convolution):

$$(g * l)(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(s)l(x-s)ds$$

Die Gleichung dieser Kurve lautet somit:

$$y = y_0 + A\frac{2\ln 2}{p^{\frac{3}{2}}}\frac{w_L}{w_G^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{-t^2}}{\left(\frac{w_L}{w_G}\right)^2 \ln 2 + \left(\sqrt{4\ln 2}\,\frac{x-x_C}{w_G} - t\right)^2}dt$$

Durch das Anpassen einer solchen Funktion an das gemessene Spektrum (das sogenannte *Peak Fitting*) bestimmt man den Mittelpunkt der Kurve und die Fläche unter der Kurve. Die Lage des Mittelpunkts ist bestimmt durch die chemische Umgebung des Elements. Je größer die Differenz der Elektronegativitäten der an der Bindung beteiligten Elemente ist, desto stärker ist die Verschiebung des Rumpfniveaus. Liegt ein Element in verschiedenen chemischen Zuständen vor, so setzt sich der Peak aus mehreren Einzelpeaks zusammen. Die quantitative chemische Zusammensetzung einer Probe ergibt sich aus den Peakflächen der jeweiligen Elemente, skaliert mit den elementspezifischen Empfindlichkeitsfaktoren. Die Lage der Peaks in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung und die Empfindlichkeitsfaktoren sind in Referenzwerken katalogisiert.[38]

4.4 Infrarotspektrometrie

Die Spektrallinien in der Molekülspektroskopie entstehen, wenn ein Molekül Energie absorbiert oder emittiert. Im Gegensatz zur Atomspektroskopie kommen dabei als Ursache für die Energieänderungen nicht nur Elektronenübergänge, sondern auch Änderungen des Schwingungs- und Rotationszustandes in Frage. Als Folge sind Molekülspektren nicht nur komplizierter als Atomspektren sondern enthalten auch mehr Informationen z.B. über die Bindungsstärken und Geometrie des untersuchten Moleküls.

Bei der Absorbtionsspektroskopie wird die Absorbtion des eingestrahlten Energie in Abhängigkeit von der Frequenz registriert. Erfolgt bei einer bestimmten Frequenz ν_n Absorption, so heißt dies, dass zwei Energieniveaus im Abstand $h\nu_n$ vorhanden sind.

4.4.1 Infrarotdurchlässige und -undurchlässige Materialien.

Die optische Durchlässigkeit der Materialien in Abhängigkeit von der Wellenlänge und Schichtdicke ist für die Wahl der Fenster bei Strahlungsquellen und -empfängern sowie für die Wahl von Prismen bei Spektralapparaten von Bedeutung. Die Abbildung 4.1 gibt einen Überblick der für das Infrarot häufig verwendeten Substanzen.

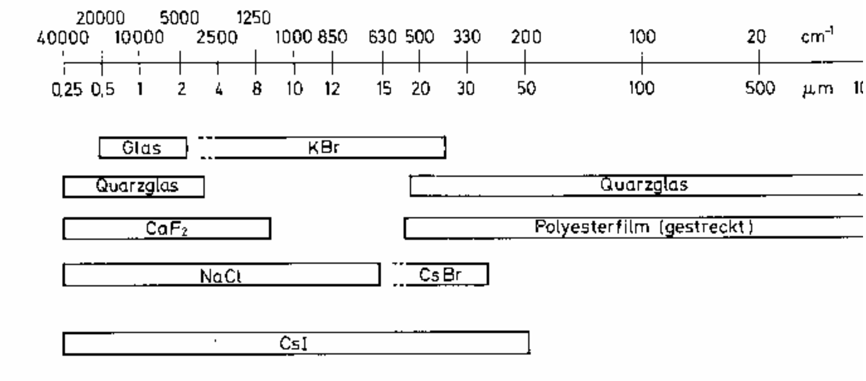


Abb.4.14 Fenster für Infrarot mit ihren Durchlässigkeitsbereichen

Bei Gasen sind die Schwingungen und Rotationen der Moleküle ungestört. Man findet scharfe Absorptionen, die heute fast alle bekannt und in Tabellen zu finden sind. Bei Experimenten stören besonders die Absorptionen durch den H_20- und $C0_2$-Gehalt der Luft. Im Sonnenspektrum auf der Erde fehlen mehrere Spektralbereiche infolge dieser Absorptionen. Sie sind z.B. besonders stark bei folgenden Wellenlängen (in µm): 1.1 (H_20); 1.38 (H_20); 1.9 (H_20); 2.7 ($C0_2$ und H_20); 4.3 ($C0_2$); 6.0 (H_20); 14.5 ($C0_2$). Die starke Absorption von Wasser bemerkt man beim Schwimmen an der Erwärmung der Wasseroberfläche im ruhigen Wasser, das von der Sonne beschienen wurde. Will man infrarotes Licht wegen störender Erwärmung zurückhalten, z.B. bei konzentrierter Bestrahlung eines Gegenstandes mit sichtbarem Licht, dann genügt eine mit Wasser gefüllte Küvette von 1 cm Schichtdicke. Bei Metallen und einigen Halbleitern wird durch freie Elektronen eine Absorption des infraroten Lichts verursacht, bzw. das Licht wird reflektiert. Fensterglas von Bürohäusern und Personenwagen wird deshalb mit Metallen (z.B. Gold) oder Halbleitern bedampft, damit das infrarote Sonnenlicht nicht in die Räume dringt und diese zu sehr erwärmt.

Fast alle optischen Gläser lassen infrarotes Licht bis etwa 2.7 µm hindurch. Man nennt die Wellenlänge, bei welcher die Durchlässigkeit eines Materials von 5 mm Schichtdicke um 30 % gesunken ist, die *Grenzwellenlänge*. In der folgenden Tabelle sind die Grenzwellenlänge für einige Stoffe (als Einkristalle mit Ausnahme der Gläser) angegeben.

Stoff	Grenzwellenlänge [µm]	Bemerkungen
Optische Gläser	2.7	
Quarzglas	3.8	sofern extrem rein
Al_2O_3	5.5	
LiF	7	
NaCl	20	**hygroskopisch!**
KBr	30	**hygroskopisch!**
Ge	21	max. Durchlässigkeit bei 2mm Dicke 50%

4.4.2 IR-Spektrometer

Bei der Konstruktion von Spektrometern für den infraroten Spektralbereich werden Linsen weitgehend vermieden und durch *Metallspiegel* ersetzt, da diese im Infrarot ein sehr gutes Reflexionsvermögen besitzen. Für die spektrale Zerlegung des Lichtes werden bis etwa λ=30 µm Prismen oder Gitter, darüber hinaus nur Gitter verwendet. Prismen aus NaCl oder KBr haben Basislängen und Höhen von etwa 15 cm.

Abbildung 4.15 zeigt den grundsätzlichen Aufbau eines Infrarot-Spektrometers. Hierbei sind die Absorption des Linsenmaterials und die nicht zu behebende chromatische Aberration von Linsen im Infrarot durch die Verwendung von Spiegeln umgangen. Sphärische Hohlspiegel zeigen allerdings starke sphärische Aberration, insbesondere bei dem hier notwendigen außeraxialen Strahlengang. Deren Einfluss wird nach Czerny und Turner durch den in Abbildung 4.15 gezeichneten „gekreuzten" Strahlengang durch teilweise Kompensation der bei H_1 und H_2 entstehenden Aberrationen vermindert. Unumgehbar ist die Absorption im Prismenmaterial, wodurch der ausnutzbare Wellenlängenbereich begrenzt wird.

Die angegebene Konstruktion gehört zu der Klasse der *Spektrometer mit konstanter Ablenkung*. Das heißt,. der Kollimatorteil S_1H_1 und das Beobachtungsfernrohr S_2H_2 bleiben fest; die Wellenlänge, die auf S_2 fällt, wird durch Drehung der sog. *Wadsworth-Einrichtung* P-Sp um die gemeinsame Drehachse A eingestellt.

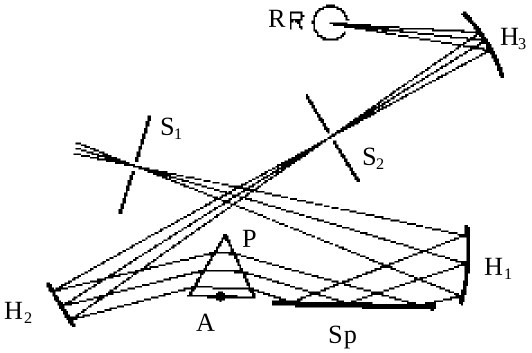


Abb.4.15 Grundsätzlicher Aufbau eines Spiegelspektrometers mit S_i Spalte, H_i Hohlspiegel, P Prisma, A Drehachse für P und Planspiegel Sp, R Strahlungsempfänger

Wie aus der folgenden Abbildung 4.16 zu erkennen ist, hat die Wadsworth-Einrichtung die Wirkung, den im Minimum der Ablenkung durchgehenden Strahl parallel mit sich selbst zu verschieben, und zwar unabhängig von dem jeweiligen Wert von α, durch den die Wellenlänge bestimmt wird, die durch S_2 ausgesondert wird. (Auch andere Winkel zwischen Prisma und Planspiegel sind möglich; auch dann ist konstante Ablenkung erreichbar).

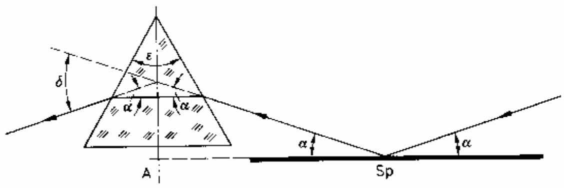


Abb.4.16 Stahlengang durch die Wadsworth-Einrichtung

Welche Wellenlänge durch S_2 hindurchgeht, berechnet sich aus der bekannten Dispersion n(λ) des Prismenmaterials in Verbindung mit der für das Minimum der Ablenkung gültigen Beziehung:

$$n = \frac{\sin\frac{e+d}{2}}{\sin\frac{e}{2}}$$

mit ε als Prismenwinkel und $\delta=2\alpha$ Gesamtablenkung im Prisma)

Moderne Infrarot-Spektrometer verwenden heute meist Reflexionsgitter. Zur Vermeidung der Licht-Absorption durch H_20 und $C0_2$ in der Luft wird entweder der Spektrograph mit Stickstoff durchspült oder es werden zwei Strahlengänge miteinander verglichen, von denen einer durch die zu untersuchende Probe geht. Die beiden Strahlengänge werden durch Unterbrechung hergestellt.

4.4.3 Fourier-Spektroskopie

Im mittleren und besonders im fernen Infrarot bis zu Wellenlängen von etwa 2 mm ist eine neue Art der Spektroskopie außerordentlich erfolgreich. Es wird kein Prisma oder Gitter mehr für die Zerlegung des Lichts in schmale Wellenlängenbereiche benutzt. Vielmehr wird das zu untersuchende Licht in ein Michelson-Interferometer geschickt, wo es mittels eines halbdurchlässigen Spiegels in zwei Bündel geteilt wird; diese werden nach Reflexion an zwei Spiegeln überlagert und zur

Interferenz gebracht. Ein Spiegel wird durch mechanischen Antrieb in Strahlrichtung bewegt. Falls eine streng monochromatische Lichtquelle vorhanden ist, registriert ein Empfänger während der Bewegung dieses Spiegels das An- und Abschwellen der Strahlungsleistung durch Interferenz. Ein Computer verarbeitet dann diese gemessene Strahlungsleistung in Abhängigkeit vom Vortrieb des Spiegels. Er zerlegt nach Fourier die gemessene Strahlungsleistung in Abhängigkeit vom Weg des einen Spiegels mathematisch in einzelne Sinusfunktionen. Diese schreibt er in der üblichen Art der Spektrendarstellung, d.h. Strahlintensität in Abhängigkeit von der Frequenz, auf. Eine monochromatische Strahlung erscheint dann als schmaler, vertikaler Strich bei bestimmter Frequenz. Der Vortrieb des einen Spiegels ist mechanisch mit der Genauigkeit eines Bruchteils einer Wellenlänge zu beherrschen.

Die Optik besteht aus Hohl- und Planspiegeln sowie aus dem Strahlteiler, einem halbdurchlässigen Spiegel in der Mitte des Interferometers. Dieser ist auswechselbar, damit er dem Wellenlängenbereich angepasst werden kann (6 µm eine Flußspatplatte, die mit Fe_2O_3 bedampft ist; von 3 bis 25 µm eine KBr-Platte, mit Germanium bedampft; ab 25 µm Folien verschiedener Dicke aus gestrecktem Polyester). Im langwelligen Infrarot (0.1 bis 2 mm) ist diese Strahlteilung mit halbdurchlässigem Spiegel weniger günstig. Man kann darauf verzichten, indem die beiden Spiegel als dicke Lamellen ausgebildet und ineinander gesteckt werden *(Lamellargitter)*. Einer der beiden streifenförmigen Spiegel ist in Richtung des Lichtstrahls beweglich. Die Breite der Lamellen beträgt einige Millimeter. Der ganze Spiegel hat einen Durchmesser von etwa 10 cm. Das an den beiden Streifensystemen reflektierte Licht hat verschieden lange Wege zurückzulegen, falls die Oberflächen nicht in einer Ebene liegen, und kommt damit zur Interferenz.

Das Auflösungsvermögen bei der Fourier-Spektroskopie ist außerordentlich gut. Die folgende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau eines Fourier-Spektrometers

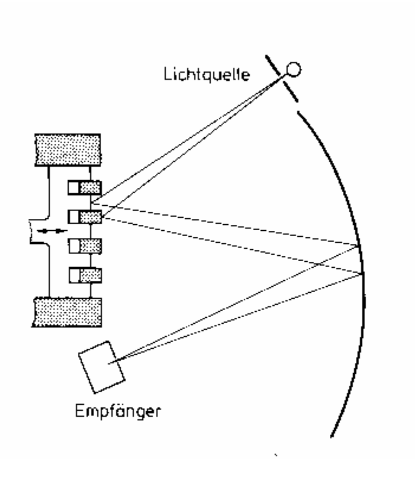


Abb.4.17 Prinzip einer Zweistrahl-Interferenzanordnung für Fourier-Spektroskopie. Da im fernen Infrarot halbdurchlässige Spiegel ungünstig sind werden deshalb streifenförmige Spiegel (Lamellargitter) ineinander gesteckt wovon einer bewegt wird.

4.5 Adhäsionsmessungen

Die Verwendung der Aufdampftechnik, Ionenstrahltechnik und Galvanik zur Erzeugung von haftfesten Schichten auf unterschiedlichen Substraten ist in den letzten Jahren verstärkt untersucht worden. Besonders für elektronische Bauelemente, Verpackungsfolien und dekorative Anwendungen werden Verbundmaterialen aus Metallen, Polymeren und auch Keramiken hergestellt. Dabei ist die Haftung zwischen diesen Materialien die Achillessehne der Technologie. Im nachfolgenden wird der Begriff Adhäsion allgemein behandelt. Anschließend wird auf seine Bedeutung in der Praxis unter dem Blickwinkel der Ionenstrahlverfahren eingegangen und die auf verwendete Messmethode eingegangen.

4.5.1 Theoretische Grundlagen der Adhäsion

Dünne (<10 µm) und dicke (>10 µm) Beschichtungen sowie Vollbeschichtungen (>50 µm) werden zu Schutzzwecken, als Dekoration oder zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften eines beliebigen Grundmaterials eingesetzt. Die Eigenschaften und die Leistungsfähigkeit hängen dabei in hohem Maße von der Haftfestigkeit der aufgebrachten Schichten auf dem Trägermaterial ab. Die Adhäsion zwischen zwei Materialien ist dann problematisch, wenn es nur eine geringe chemische Affinität zwischen den Materialien gibt, wie das im Falle der Keramiken, Polimeren und Metallen der Fall ist.

Die Haftung kann dabei als der Zustand definiert werden, in dem zwei Oberflächen durch Grenzschichtkäfte, dies können Van der Waals oder sonstige chemische Kräfte oder eine Mischung all dieser Kräfte sein, zusammengehalten werden.[39] Der chemische Bindungszustand der Grenzfläche spielt somit ebenso eine Rolle wie das elastische Verhalten der Substrate, die zusammengehalten werden. Ebenfalls nicht zu vernachlässigen ist dabei die Beschaffenheit der beiden haftenden Oberflächen in Bezug auf ihre Reinheit und Oberflächenmorphologie[40].

Im Gegensatz zu der beschriebenen theoretischen Adhäsion gibt es noch die praktische Adhäsion[41], die als Arbeit oder Kraft beschrieben wird, die notwendig ist, um zwei Flächen voneinander zu trennen. Daraus lässt sich schließen, dass die Adhäsion eine Eigenschaft der Grenzfläche ist, die als mathematische Ebene ohne makroskopische Ausdehnung anzusehen ist. Sie sollte also von allen Materialeigenschaften wie Schichtdicke, Spannungen, Elastizität, Temperatur Testart und vielem mehr unabhängig sein. In der Praxis zeigt sich jedoch, dass die beschriebenen Faktoren durchaus einen starken Einfluss auf die Adhäsion ausüben.

4.5.2 Adhäsion und ihre Beeinflussung durch Ionenstrahlverfahren in der Praxis

Die praktische Adhäsion ist eine Funktion der reinen Adhäsion, wird aber noch durch eine ganze Reihe anderer Faktoren, wie z.B. Schichtdicke, Eigenspannungen (Druck oder Zug), Art, Geschwindigkeit und Winkel der Trennung der Oberfläche voneinander, Ort der Trennung usw. beeinflusst (siehe Abb. 4.18). Dies bedeutet auch, dass unterschiedliche Messmethoden meist verschiedene Ergebnisse liefern. Daraus folgt, dass eine Verbesserung der theoretischen Adhäsion nicht unbedingt zu einer Erhöhung der gemessenen Adhäsion führen muss. Auch sollten

Oberflächenverunreinigungen die Haftung reduzieren, in einigen Fällen wird jedoch der genau entgegengesetzte Effekt beobachtet[42]. Durch reaktive Zwischensichten, wie z.B. Titan oder Chrom, die Bindungen mit den jeweilige Schichten eingehen können, kann die Haftung ebenfalls zu höheren Werten hin verschoben werden.

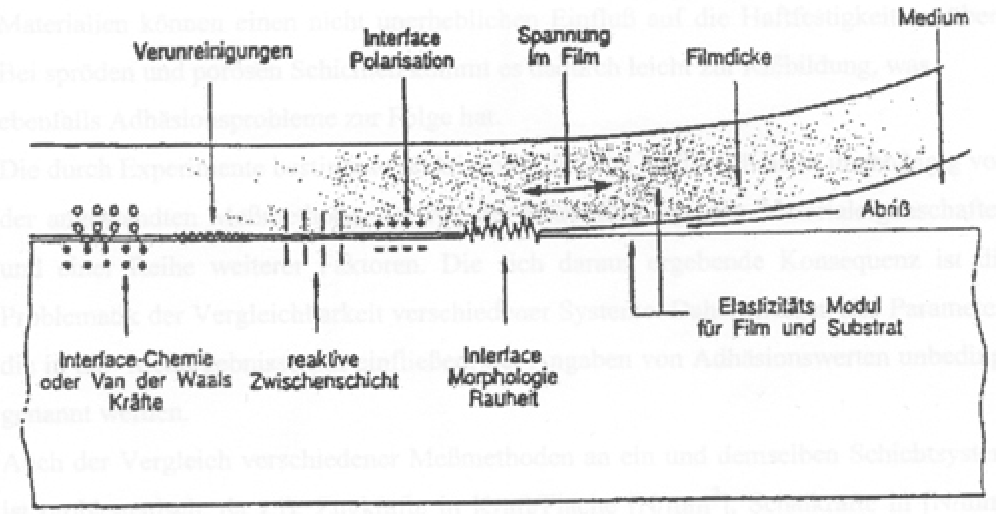


Abb. 4.18 Schematische Darstellung der wichtigsten Faktoren, die das adhäsive Schichtverhalten beeinflussen

Neben den Bindungsverhältnissen spielt auch die Oberflächenmorphologie eine entscheidende Rolle. Ein rauhes Interface bietet eine größere Kontaktoberfläche damit einen erhöhten Widerstand gegen Scherkräfte während des Trennvorgangs. Durch eine mikroskopische Rauheit der Grenzschicht kann sich ein Riss oder ein Bruch nicht weiter ausbreiten. Als Folge ist eine Verlangsamung der Trennung zu beobachten

Filme die eine hohe Eigenspannung aufweisen zeigen ebenfalls schlechte Haftungseigenschaften. Aber auch der Spannungszustand des Substrates führt zu einer Verminderung der Adhäsion. Kommt es zu starken Eigenspannungen so werden diese durch zwei Faktoren bedingt:

- Unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Substart und Schicht
- Intrinsische Eigenspannungen die durch Defekte und Verunreinigungen sowie die Art des Schichtwachstums zustande kommen

Diese Spannungen verursachen Scherkräfte die zu einer Ablösung der aufgebrachte Schicht führen. Auch die Elastizitätskonstanten der verwendeten Materialien üben einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Schichthaftung aus. Spröde und poröse Schichten neigen häufig zu Rissbildung, was auch zu Adhäsionsproblemen führt.

4.6 Kontaktwinkel

Für Kontaktwinkelmessungen wird z.B. auf die Proben ein definierter Tropfen bidestilliertem Wasser aufgebracht. Hierzu wird eine Spritze mit Kanüle dicht über der Substratoberfläche gehalten und ein Tropfen auf die Oberfläche appliziert. Die folgende Überlegung zeigt, dass mit dieser Methode die Wassertropfen ein konstantes Volumen haben. Kurz vor dem Ablösen schnürt sich der Tropfen am Ende der Kanüle auf den Abreißradius r zusammen (Abb. 4.19). In diesem Moment hält nur noch die Oberflächenspannung das gesamte Gewicht des Tropfens.

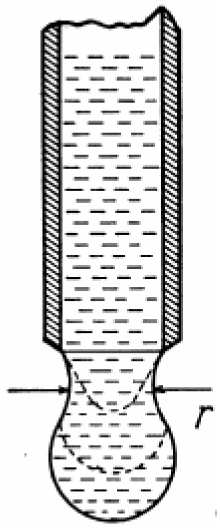


Abb. 4.19 Tropfen am Ende einer Kanüle kurz vor dem Abreißen

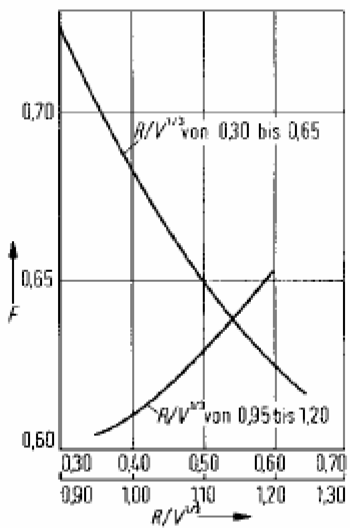


Abb. 4.20 Graphische Darstellung des Korrekturterms F

Mit der folgenden Gleichung lässt sich dann das Volumen V des Tropfens berechnen, das neben dem Abreißradius r noch von der Erdbeschleunigung g, der Oberflächenspannung σ und der Dichte ρ der Flüssigkeit abhängt.

$$V = \frac{s\,2pr}{rg} = \frac{s\,2pr_K \cdot F(V, r_K)}{rg}$$

Mit Hilfe eines nur numerisch angebbaren Korrekturterms *F(V,rK)* (Abb. 4.20) kann der Abreißradius durch den Radius der Kapillare r_K ersetzt werden[43].

In diesem Fall ist dies der Innendurchmesser der Kanüle, also eine konstante Größe. Auch sollte man Temperatur- und somit auch Dichteschwankung des verwendeten Millipore-Wasser ausschließen indem man die Versuche in klimatiesierten Räumen durchführt. Das Volumen der einzelnen Wassertropfen kann dann also als konstant angesehen werden. Die Probe samt Tropfen wird fotografisch aufgenommen. Um dabei einen möglichst großen Abbildungsmaßstab der Proben auf dem Negativ zu erreichen, wird dabei ein Makroobjektiv verwendet. Aus dem Bild des Tropfen

kann der Kontaktwinkel auf zwei Wegen bestimmt werden. Zum einen kann der Kontaktwinkel θ direkt abgelesen werden. Am Kontaktpunkt des Tropfens an der Polymeroberfläche wird optisch eine Tangente an die Tropfenoberfläche angelegt und der Winkel zur Oberfläche gemessen (Abb. 4.21). Die Tangente exakt anzulegen, ist jedoch nur sehr schwer möglich, so dass ein Fehler von mindestens 5° anzunehmen ist.

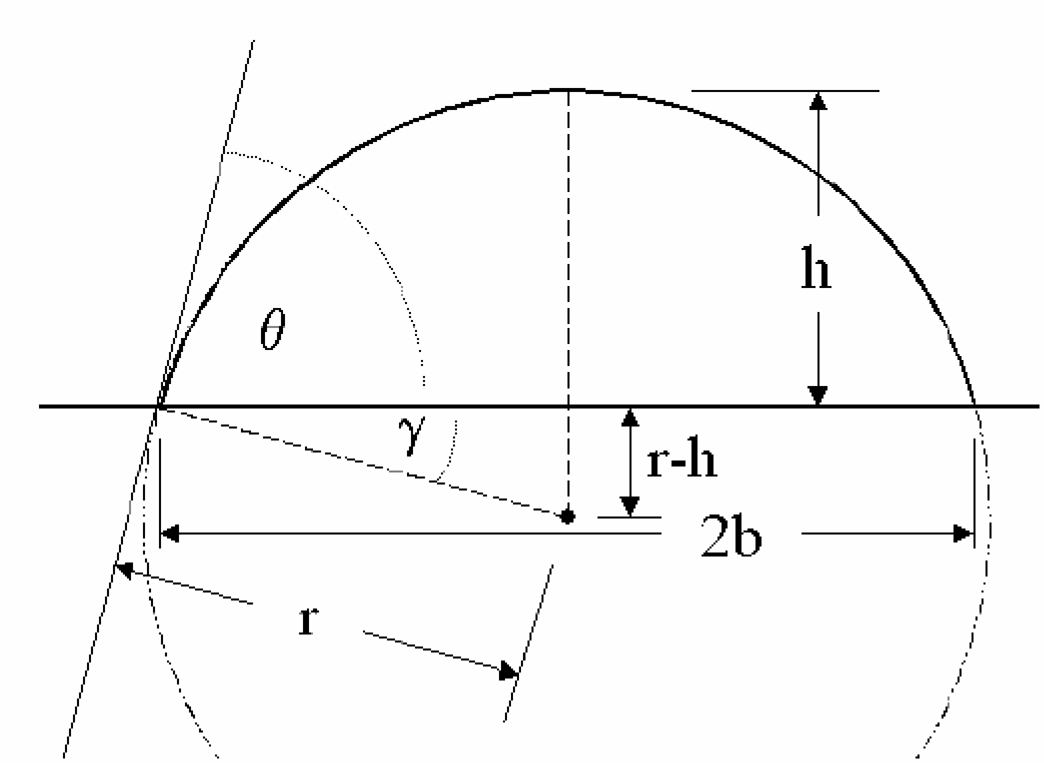


Abb. 4.21 Schemazeichnung zur Bestimmung des Kontaktwinkels

Eine weitaus einfachere Methode besteht darin, den Kontaktwinkel aus der Tropfenhöhe h und dem Auflageradius b zu bestimmen (Abb. 4.21). Für den Winkel γ gilt:

(a) $$\sin(g) = \frac{r-h}{r} \qquad \cap$$

(b) $$\cos(g) = \frac{b}{r}$$

Löst man dieses Gleichungssystem nach sin(γ) auf, erhält man

$$\sin(g) = \frac{h\cos(g)}{b}$$

Für γ ergibt sich somit die triviale Lösung 90° und die komplexe Arcustangensfunktion, die auch als komplexer Logarithmus geschrieben werden kann

$$g = \arctan\left(-\frac{b+ih}{b-ih}\right) = -i\ln\left(\frac{i(b+ih)}{b-ih}\right)$$

Für den Kontaktwinkel θ gilt also

$$\Theta = \frac{p}{2} + g = i \ln i - i \ln\left(\frac{i(b+ih)}{b-ih}\right) = i \ln\left(\frac{b-ih}{b+ih}\right)$$

Formt man den komplexen Logarithmus wieder in eine Arcustangensfunktion, erhält man einen einfachen geschlossenen Ausdruck für den Kontaktwinkel, wie er auch in der Literatur beschrieben ist[44].

$$\Theta = 2 \cdot \arctan\left(\frac{h}{b}\right)$$

Wird ein Ablesefehler der beiden Strecken h und b von u angenommen, ergibt sich mit der Gaußschen Fehlerfortpflanzung für den Fehler des Kontaktwinkels

$$\Delta\Theta = 2 \cdot \sqrt{\frac{u^2}{b^2 + h^2}}$$

Für eine Ablesegenauigkeit von 1 mm pro Länge und einer mittleren Tropfenhöhe h von 5 mm und einer halben Tropfenbreite von b = 7.5 mm beträgt der Fehler nur 1.2°.

Im Folgenden werden als Beispiel einige Photos von Wassertropfen auf einer Kunststoffoberfläche gezeigt

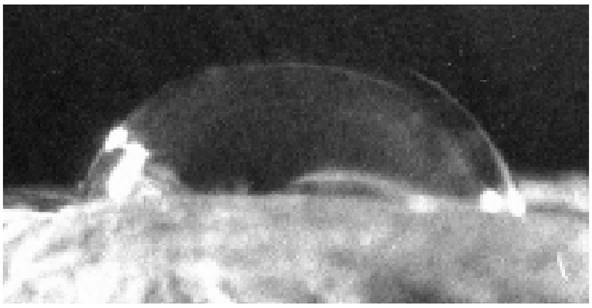


Abb. 4.22 unbehandeltes PES

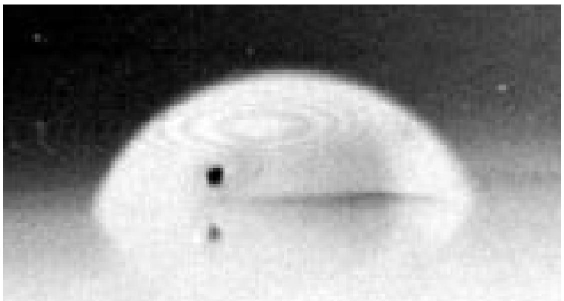


Abb. 4.23 Mit 10^{15} NH_3 Ionen/cm^2 behandeltes PES

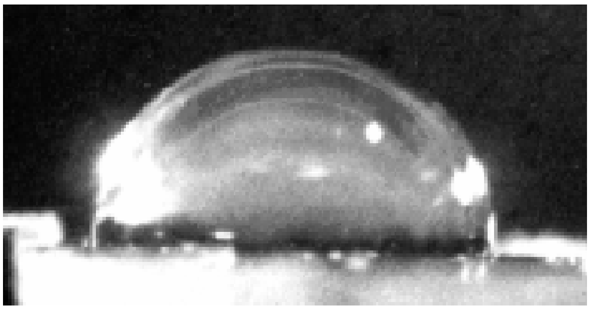


Abb. 4.24 Mit 10^{17} NH_3 Ionen/cm^2 behandeltes PES

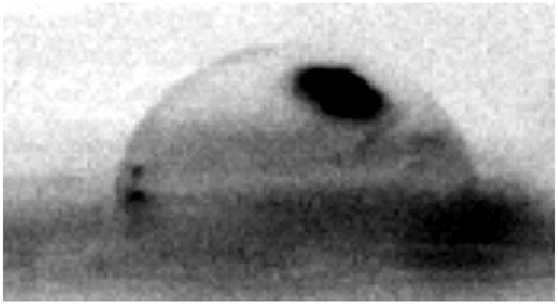


Abb. 4.25 Mit 10^{16} NH_3 Ionen/cm^2 behandeltes PES

5. Anlagen und Geräte

Im Rahmen der Arbeit wurde neben bereits bestehenden Anlagen wie dem ALLIGATOR auch eine Bestrahlungskammer für die Bestrahlung von Oberflächen mit niederenergetischen Ionen aufgebaut.

5.1 Die ion beam deposition (IBD)-Anlage

5.1.1 Beschreibung des Vakuumrezipienten

Die Vakuumkammer besteht in Ihrer jetzigen Form aus einem 42 l fassenden Rezipienten, der mittels einer Öldiffusionspumpe mit einem Durchfluss von 1200 l/s auf einen Enddruck von $4x10^{-8}$ mbar evakuiert werden kann. Als Vorpumpe dient eine Drehschieber-Ölpumpe mit einem Durchsatz von 30 m^3/h. Die Anlage ist mobil konzipiert worden, d.h. alle Geräte können an den die Kammer tragenden Wagen angebracht werden. Sowohl die Erdung als auch die Wasserversorgung ist durch Schnellverschlüsse jederzeit abbaubar. Durch Ersatz des KF-240 Flansches an der Oberseite oder an der Seite der Vakuumkammer kann der gewünschte Versuchsaufbau in den Rezipienten gebracht werden. Die folgende Abbildung zeigt eine Skizze der Apparatur:

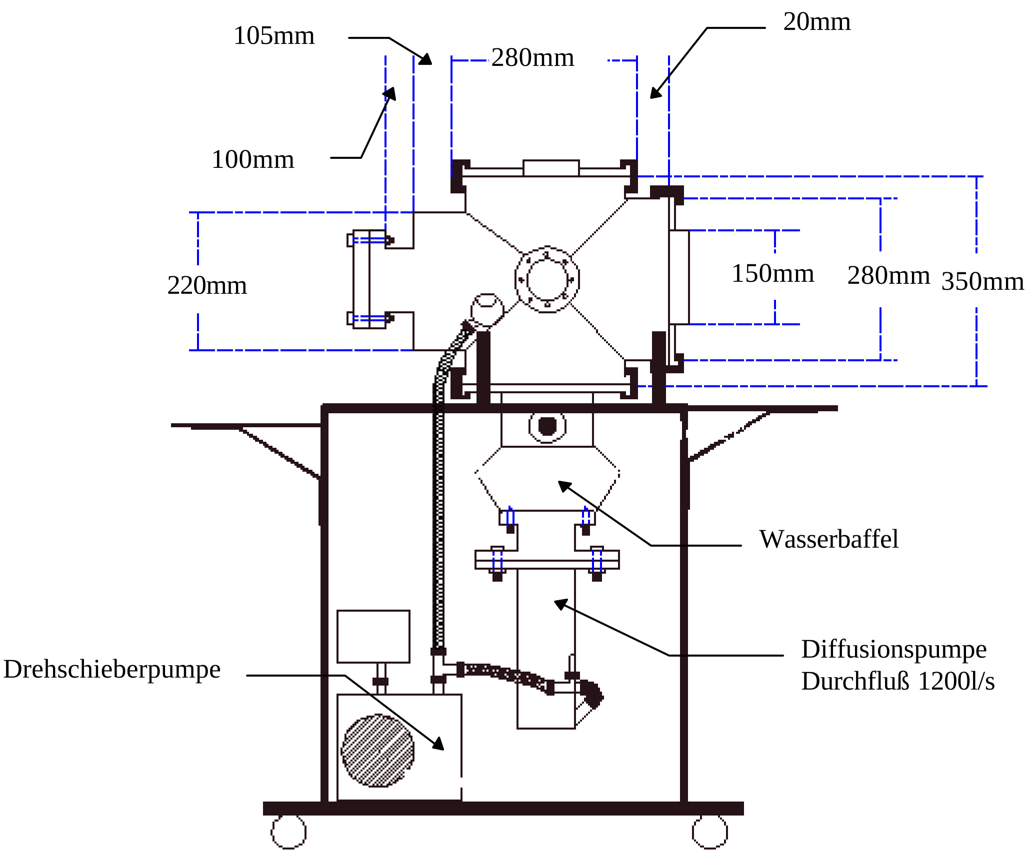
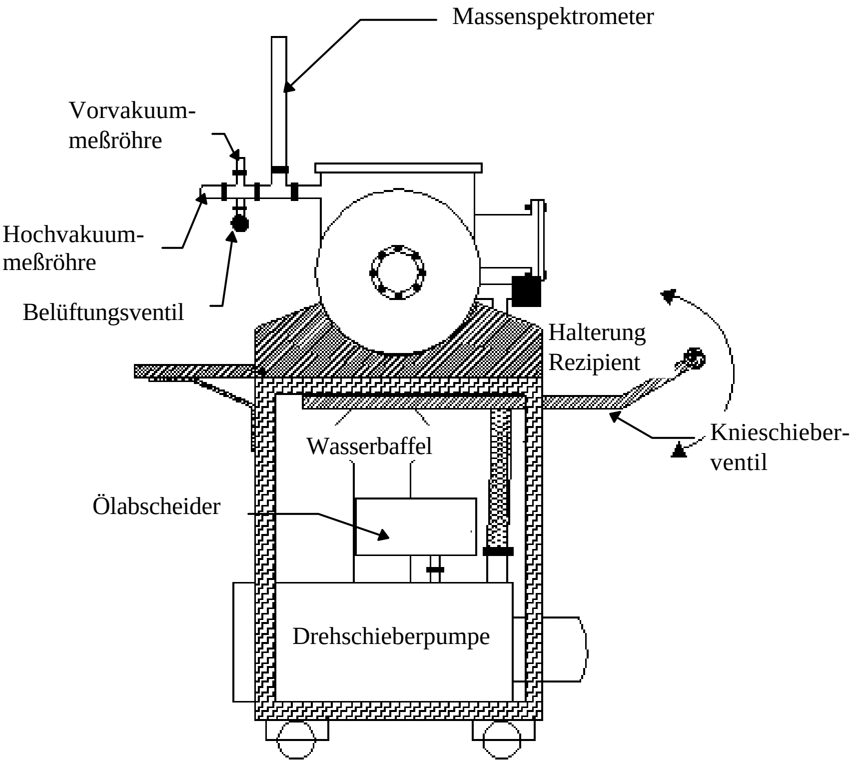


Abb.5.1 Schematische Darstellung der Vakkumapparatur

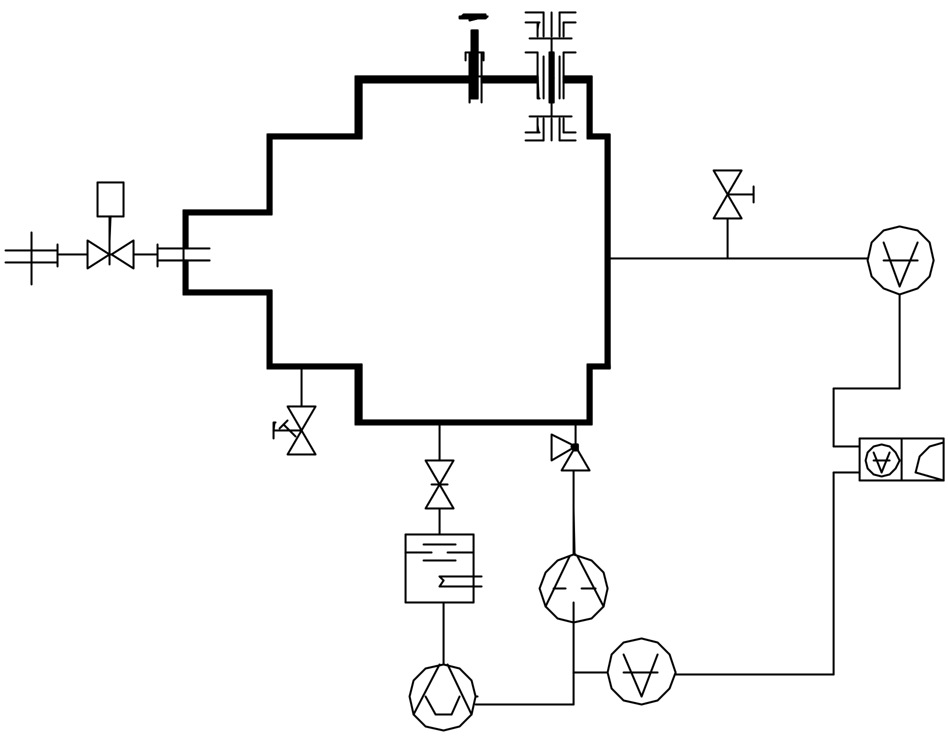
Die folgende Abbildung zeigt eine Seitenansicht der Vakuumkammer:



An dem seitlichen Rohr befinden sich neben dem Belüftungsventil die Vakuummessröhren. Desweiteren kann zur Restgasuntersuchung jederzeit ein Massenspektrometer über einen KF40-Flansh angebracht werden.

Abb.5.2 Schematische Darstellung der Vakkumapparatur, Seitenansicht

Zum besseren Verständnis zeigt die folgende Abbildung das Schaltbild des Vakuumrezipienten



Die Apparatur kann innerhalb von 7 Minuten auf einen Druck von 10^{-5} mbar abgepumpt und damit für die Abscheidung ausreichend tief evakuiert werden. Die folgende Tabelle gibt den Druck in Abhängigkeit von der Abpumpzeit wieder.

t[s]	p[mbar]	
0	10^{3}	Start; Zuschalten der Drehschieberölpumpe
10	10^{2}	
35	10^{0}	
50	10^{-1}	Zuschalten der Öldiffusionspumpe
90	10^{-4}	
180	4×10^{-4}	
360	1.5×10^{-5}	
420	10^{-5}	
920	10^{-6}	
7000	10^{-7}	

Tabelle 5.1 Abhängigkeit des Druckes von der Abpumpzeit für die IBD Anlage

5.1.2 Aufbau der Probenhalterung und des Faradaycups

Sowohl Probenhalterung als auch Faradaycup sind an einem Aluminiumblock, der in der senkrechten Achse einer Drehdurchführung, die auf einem ISO-DIN 240 Flansch angebracht ist montiert. Der folgende Querschnitt durch den Flansch zeigt den schematischen Aufbau:

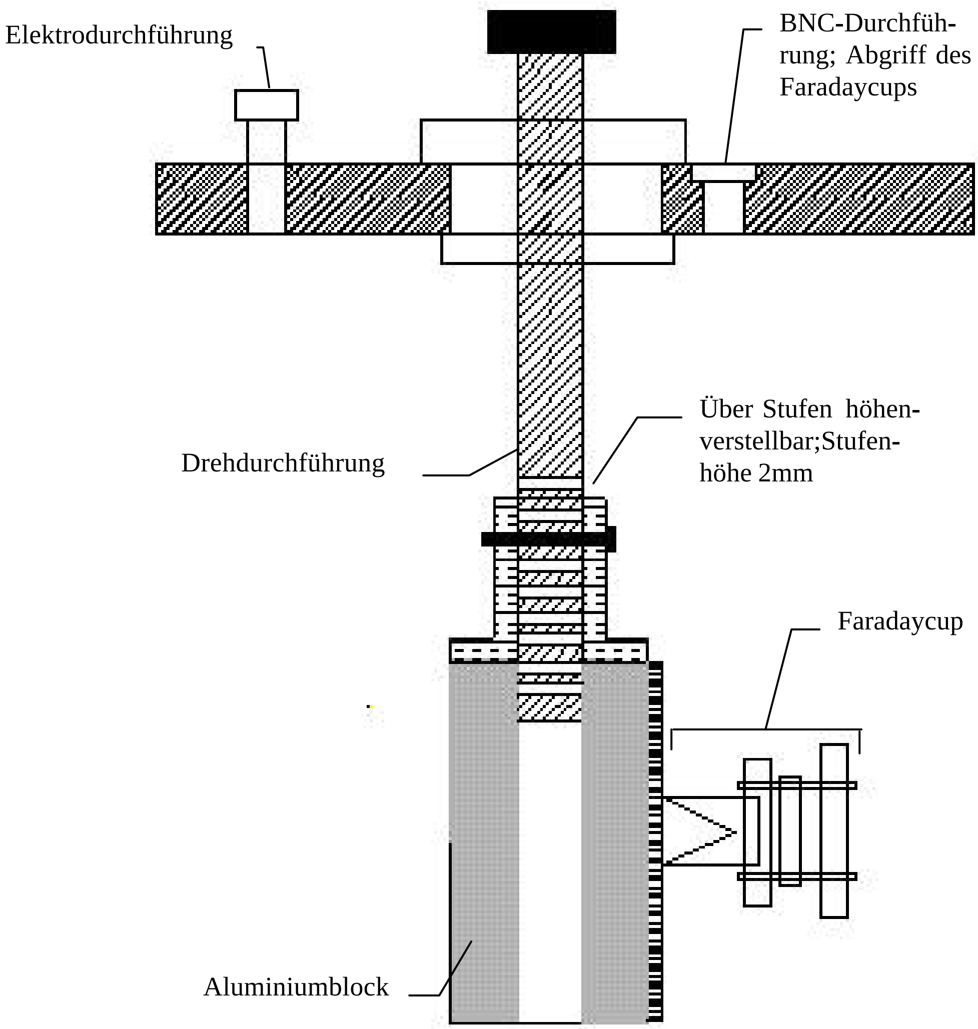


Abb.5.3 Querschnitt durch den Aufbauflansch

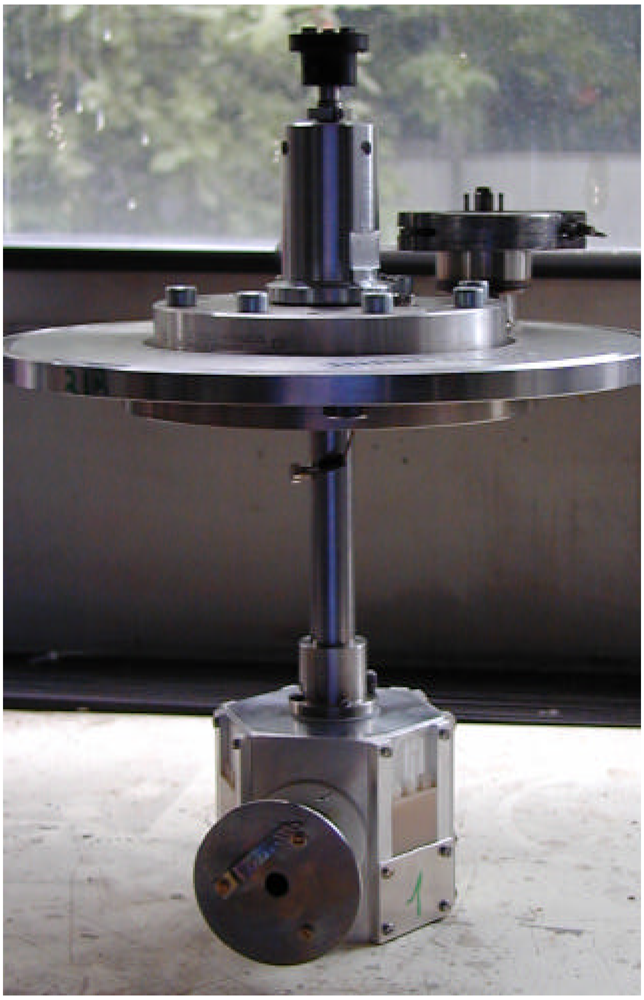


Abb.5.4 Aufbauflansch mit Probenhalterung

Dieser Aufbau hat den Vorteil, dass die Kammer durch Wechseln des ISO-DIN240 Flansches für andere Zwecke verwendet werden kann.

Der Faradaycup ist durch eine Teflonplatte vom Aluminiumblock und damit von der gesamten Apparatur elektrisch isoliert. Durch zwei Blenden, die sowohl von der Messeinheit des Cups, als auch voneinander isoliert sind, besteht die Möglichkeit, den Ionenstrom des gewünschten Ladungszustandes zu detektieren.

5.1.3 Betrieb

Die Vakuumkammer wird auf eine Temperatur von konstant 60°C gehalten. Dies hat zwei Gründe: Zum einen kann so die Abpumpzeit nach einem Belüften erniedrigt werden, da kein Wasserdampf an kalten Kammerwänden kondensieren kann, zum anderen schlagen sich beim Betrieb der Quelle mit anorganischen Precursoren wie z.B. Triphenylphosphan keine organischen Dämpfe an der Kammerwand nieder. Der Einfluss des Ausheizen auf die Wasserdampfkonzentration in der Kammer kann anhand der folgenden Abbildung deutlich gezeigt werden.

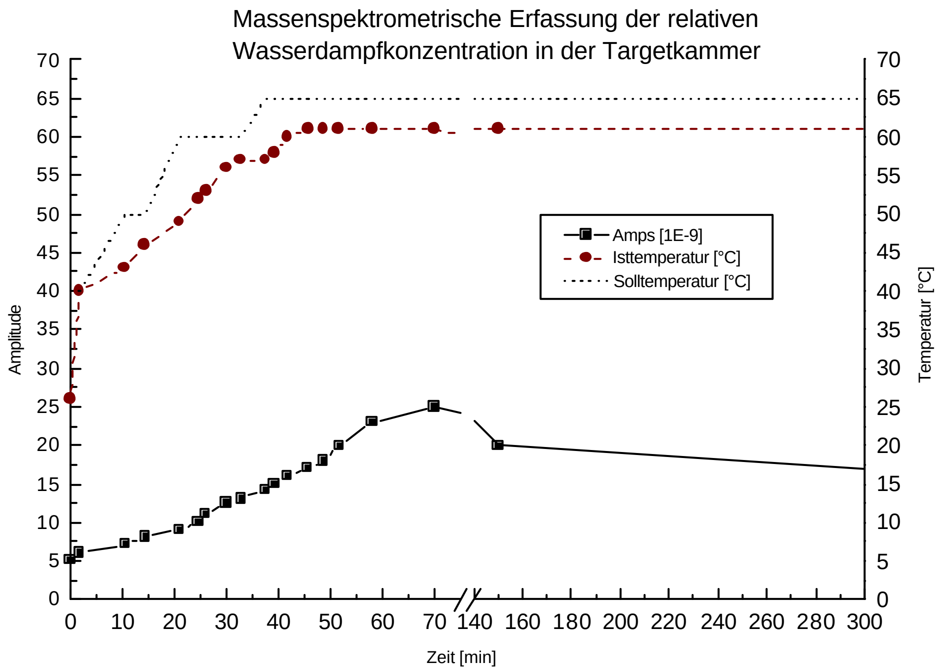


Abb.5.5 Einfluss der Temperatur auf die Wasserdampfkonzentration in der Vakuumkammer

Man kann hierbei deutlich beobachten, wie die Wasserdampfkonzentration zunächst durch Desorption des Wassers von den Kammerwänden zunimmt, schließlich nach ca. 2 h bei der angegebenen Maximaltemperatur von 65°C Sollwert (entspricht 61±1°C Istwert) den Maximalwert erreicht und schließlich erneut abfällt. Folge ist ein tieferer Enddruck und wie bereits erwähnt eine Verkürzung der Abpumpzeit. Die Solltemperatur wurde mit 65°C gewählt, da die Dichtungen des Rezipienten aus Gummi bestehen und dieses eine Maximaltemperatur von 70°C bei Dauerbelastung aushält.

Die Kammer verfügt über zwei CF100-Flansche, an denen die Quelle angebracht werden kann. Dies bedingt einen unterschiedlichen Abstand des letzten Extraktionsgitters zum Substrat und damit eine unterschiedliche Stromdichte und einen unterschiedlichen Ionenstrahldurchmesser an der Substratoberfläche. Die Abstände betragen zum einen 200 mm zum anderen 50 mm. In der folgenden Abbildung ist die Quelle am Flansch, der einen Abstand Extraktionsgitter-Substrat von 50 mm bedingt, angebracht.

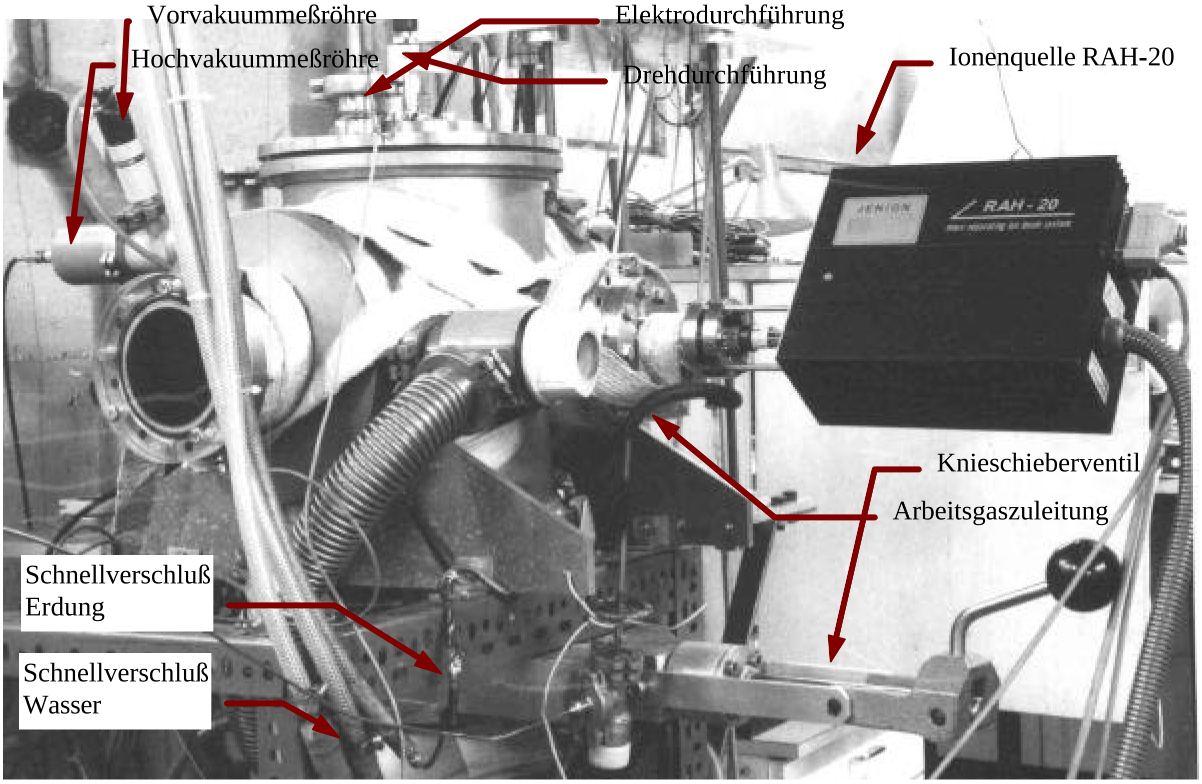


Abb.5.6 Kammer mit angeflanschter RAH-20 Ionenquelle im Betrieb.

5.2 Die IBAD Anlage Aligator

Der Alligator ist eine IBAD-Anlage, die durch Modifizierung und Ergänzung einer Aufdampfanlage der Firma Leybold entstand. Der Vakuumkessel fasst ein Volumen von 1100 l und wird mittels einer Öldiffusionspumpe mit einem Durchfluss von 12000 l/s auf den Enddruck von 10^{-6} mbar evakuiert. Als Vorpumpen dienen in Serie geschaltete Roots- und Drehschieberpumpen. Als Ionenquellen dienen zum einen die Niederenergieionenquelle der Fa. Anatech, hierbei handelt es sich um eine filamentlose Ionenquelle, zum anderen die Mittelenergieionenquelle MUCIS (multi-cups-ion-source). Sie besteht aus einem Mehrlochsystem nach dem ACCEL/DECCEL- Extraktionsprinzip, das einen großflächigen Ionenstrahl im Energiebereich zwischen 1 und 40 keV liefert. Im Gegensatz zur Ionenquelle der IBAD-Anlage hat die MUCIS vier Filamente, so dass deutlich höhere Ionenströme möglich sind. Die Ionenstromdichte kann durch Variation der Entladungsparameter der Filmentheizspannung und durch die Gasdruckeinstellung auf den gewünschten Wert reguliert werden. Beim Belüften der Anlage besteht die Möglichkeit, die Hochenergiequelle durch ein Gateventil vom Rezipienten abzutrennen und so diesen sofort zu belüften. Als Elektronenstrahlverdampfer dienen ein 6 kW- und ein 2 kW-Verdampfer. Der 6 kW-Verdampfer besitzt ein elektromagnetisches Ablenksystem für den Elektronenstrahl, so dass dieser beliebig auf dem Tiegelgut bewegt werden kann. Desweiteren besteht die Möglichkeit, den Focus des Elektronenstrahls so einzustellen, dass der ganze Tiegel, oder aber nur ein Punkt, getroffen wird.

Dies ist u.a. beim Verdampfen von Keramiken sinnvoll, da hier für eine konstante Aufdampfrate der Elektronenstrahl stark defokussiert sein muss. Der 2 kW-Verdampfer besitzt dieses Ablenksystem nicht und ist deutlich näher an den Proben angebracht. Im 2 kW-Verdampfer werden deswegen meistens die teureren Materialien verdampft. Für jeden der beiden Verdampfer ist ein Schwingquarzsystem vorhanden, so dass die Leistung durch einen Rechner steuer-, d.h. die Aufdampfrate genau regelbar ist. Die nachfolgende Abbildung stellt den Alligator schematisch dar.

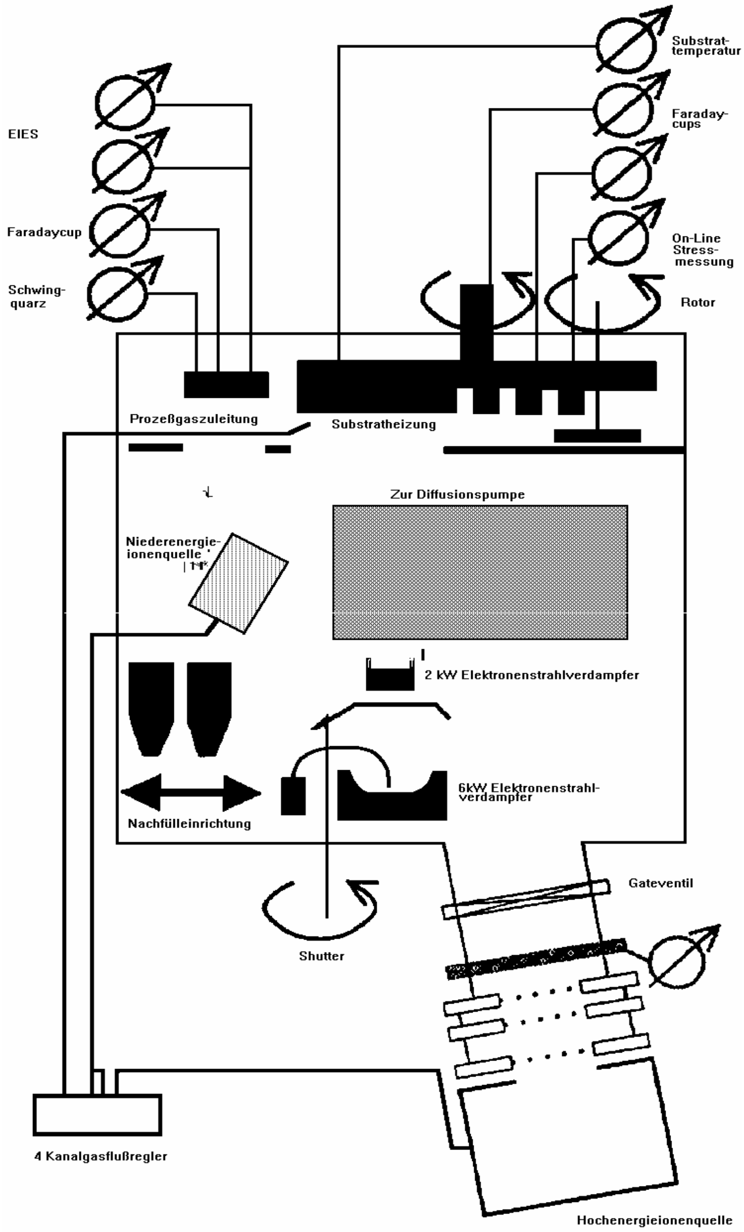


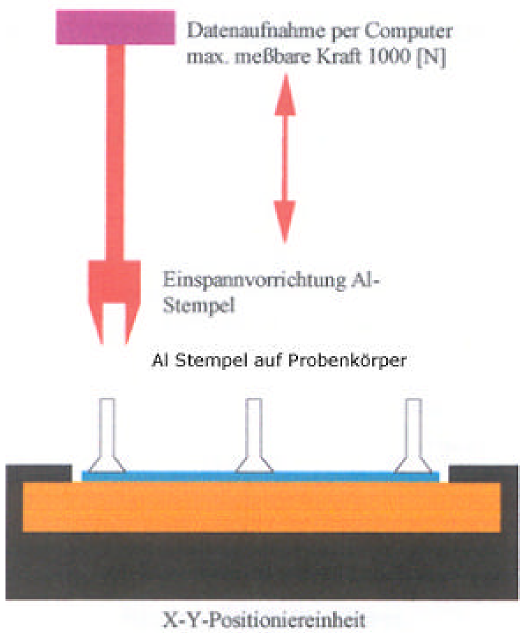
Abb. 5.7 schematische Darstellung des Alligators

5.3 Messung der Adhäsion durch einen motorgetriebenen Stirnabzugtest

Mit Hilfe des Stirnabzugstests sind kleine bis mittlere Haftwerte messbar. Bei dieser Methode werden Prüfkörper mit einer auf 9 mm^2 normierten, kreisförmigen Grundfläche zunächst auf die zu messende Schicht aufgeklebt und anschließend senkrecht zur Oberfläche abgezogen. Hierbei müssen folgende Gesichtspunkte beachtet werden:

- Die Prüfkörper müssen frei von Verunreinigungen sein. Sie wurden aus diesem Grund im Ultraschallbad 5min in Ethanol gereinigt und anschließend im Vakuumschrank getrocknet.
- Das Material des Prüfkörpers sollte keine chemischen Reaktionen mit dem Kleber eingehen.
- Ebenso muss der Klebstoff so gewählt werden, dass eine maximale Haftung erzielt werden kann. Klebefolien sind dabei Klebepasten stets vorzuziehen, da nur erstere eine homogene Verklebung zwischen Prüfkörper und Schicht gewährleisten

Gelangt man in den Bereich hoher Haftungswerte, dann ist mit Brüchen beim Abriss zu rechnen. Bei sehr großen Kräften kann es zu einem Versagen des Klebers statt zu einem adhäsiven Schichtversagen kommen. Um einen Vergleich der Messwerte untereinander zu gewährleisten sollten wiederkehrende Messzyklen erstellt werden, die den Ringversuchen der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) angelegt sind.
In dieser Arbeit wurden die von der BAM geforderten Kriterien erfüllt indem in festgelegten Positionen 6 Stempel auf einem Probenkörper abgezogen wurden.



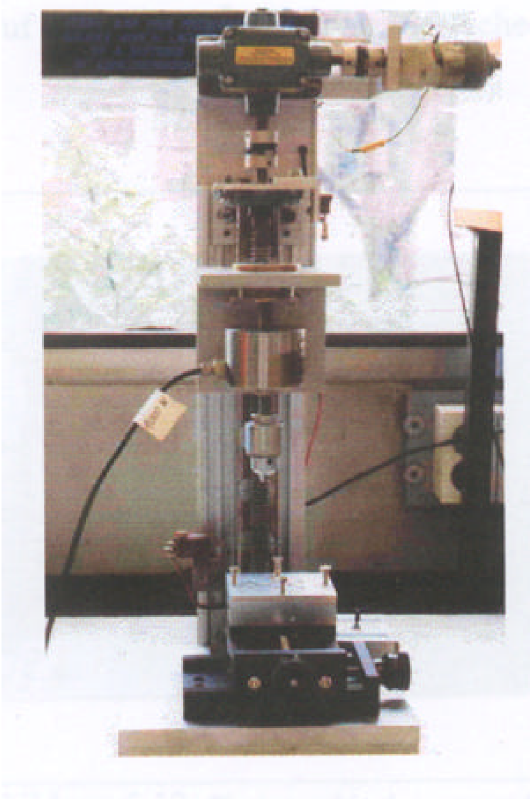


Abb. 5.8 Schematische und photographische Darstellung des verwendeten Stirnabzugtest

5.4 Aufnahme der XPS Spektren

Die XPS-Spektren wurden im AK Grunze aufgenommen. Der Apparateaufbau wird durch die folgende Abbildung 5.9 gut veranschaulicht

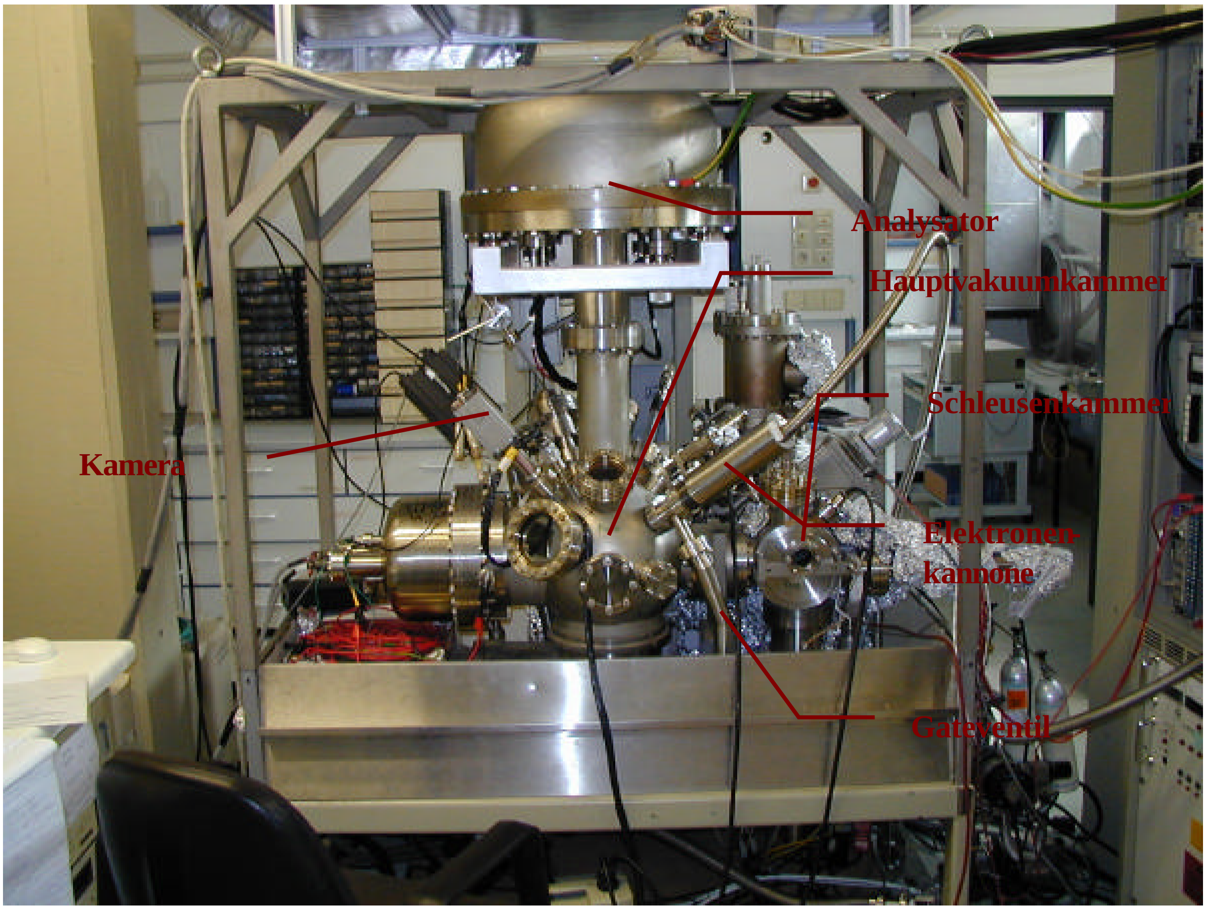


Abb. 5.9 XPS Anlage

Die Proben werden auf einen Probenteller mittels Schrauben und Unterlegscheiben fixiert. Dieser wird in der Schleusenkammer auf einen beweglichen Arm montiert und auf $5*10^{-8}$ mbar evakuiert. Da die Proben stark ausgasten benötigte man hierfür 5 Tage. Die folgende Kurve zeigt die Druckabnahme über die Zeit.

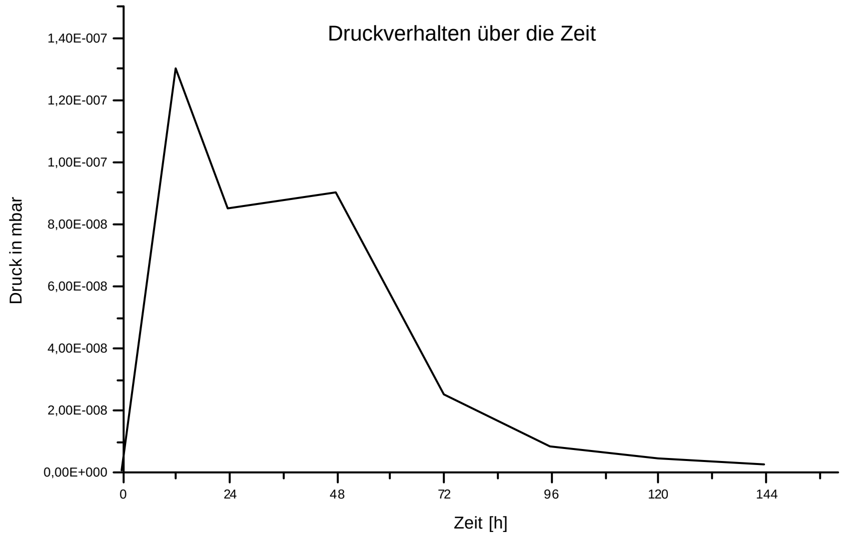


Abb. 5.10 Die Druckabnahme über die Zeit

Sobald der Enddruck in der Schleusenkammer erreicht wurde, wurde das Gateventil geöffnet. Der Probenteller mit Hilfe des Arms in die Hauptkammer gebracht und hier auf einen beweglichen Probenhalter montiert. Dieser Probenhalter ist in allen drei Raumrichtungen beweglich und kann zusätzlich zur Horizontalen gekippt werden. Die Proben werden nun einzeln in die Messposition gebracht. Dies kann über eine Kamera, die den gleichen Spot wie die Röntgenquelle und die Messröhre hat bestimmt werden. Die nachfolgende Abbildung zeigt den Probenteller in der Hauptkammer.

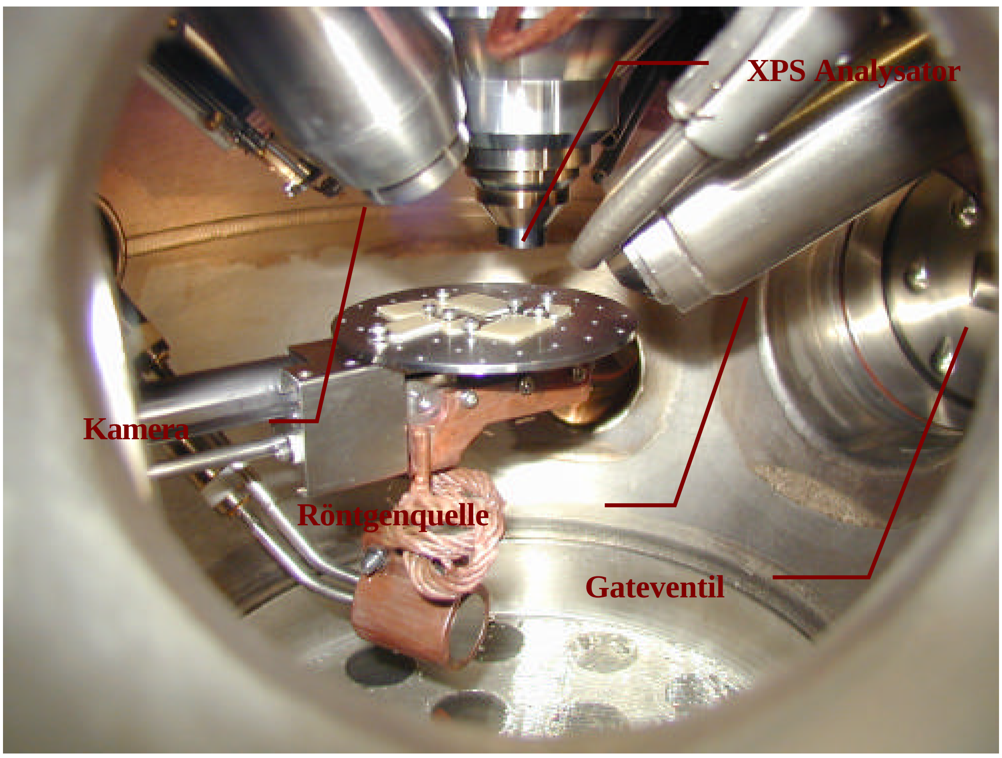


Abb. 5.10 Probenteller in der Hauptkammer

5.5. Entwicklung eines Verfahrens zum Recycling von Schwingquarzen

5.5.1 Funktionsweise der Quarze

Im Rahmen der Doktorarbeit wurde ein Verfahren zum Recycling von Schwingquarzen eingeführt. Bei den Schwingquarzen handelt es sich um dünne Siliciumdioxid-Platten die aus einem Einkristall entlang einer bestimmten Kristallachse geschnitten werden. Im Fall der von unserem Arbeitskreis verwendeten Schwingquarze handelt es sich um einen AT Schnitt, die Quarze selbst schwingen mit einer Eigenfrequenz von 6000 kHz ± 1%. Mit Hilfe eines Oszillator werden die Schwingquarze zum Schwingen angeregt. Dabei tastet der Oszilator die Frequenz ab, mit der der Schwingquarz schwingt. In unserem Fall geschieht dies in einem Bereich von 5000 bis 6000 kHz. Diese 1000 kHz Bandbreite werden in 0-99.9 % "Lebensverlust" eingeteilt. Je nach Frequenz wird das Leben des Schwingquarzes eingeteilt. Bei 6000 kHz hat man 0 % bei 5000 kHz 99.9 % Lebensverlust. Außerhalb dieses Frequenzbereiches meldet das Messgerät das der Schwingquarz defekt ist.

Bedampft man nun die Schwingquarze, so verändert sich die Massenbelegung des Quarzes und damit die Frequenz mit der dieser schwingt. Ist die Dichte des Materials, das aufgebracht wird, bekannt, und kennt man die bedampfte Fläche, so kann die Schichtdicke bestimmt werden. Die zeitliche Änderung der Schichtdicke ist dabei die Aufdampfrate. Damit die Quarzoberfläche nicht beschädigt wird, sowie zur Signalweiterleitung an den Messkopf werden die Quarze mit Gold bedampft. Gold hat den Vorteil, dass es sich um das Edelmetall mit dem höchsten Redoxpotential ist. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Schutzschicht selbst durch äußere Einflüsse verändert wird, indem sie zum Beispiel oxidiert wird, am geringsten. Dabei wird die dem Verdampfungsmaterial bzw. dem Ionenstrahl ausgesetzte Seite vollständig bedampft und so diese Seite des Quarzes vollständig gegenüber äußeren Einflüssen geschützt. Die Rückseite, die keinen Stoffen ausgeliefert ist, besitzt nur Kontakte zur Weiterleitung der Schwingfrequenz.

5.5.2 Bestimmung der Recyclingparameter

5.5.2.1 Reinigung der Schwingquarze

Beim Recycling von Schwingquarzen ist nun entscheidend, dass die gesamte Oberfläche der Quarze gereinigt wird. Dies erfolgt am besten mit Hilfe von Königswasser. Hierbei wird innerhalb von zwei Tagen die am Quarz anhaftende Goldschicht vollständig entfernt und so auch durch Säuren oder Basen allein nicht entfernbare Belegungen wie z.B. BN von der Quarzoberfläche entfernt. Die so gereinigten Quarze werden mehrmals gewässert um anhaftende Säurereste zu entfernen und anschließend zunächst mit Isopropanol und dann mit Methanol gereinigt. Die Quarze in die Probenhalterung eingebaut und nochmals gut mit Methanol gespült. Zur Entfernung von flüchtigen Oberflächenverunreinigungen werden die Quarze in der Probenhalterung in den Aufdampfstand eingebaut und über Nacht im Vakuum bei 10^{-7} mbar gehalten.

5.5.2.2 Bedampfen der Schwingquarze

Die Bestimmung der Parameter, mit denen die Goldschicht optimal haftet, sowie die Bestimmung der Schichtdicke stellte größere Probleme dar. Die Haftung konnte nicht optimal eingestellt werden da alle verfügbaren Tests eine Zerstörung des Quarzes zur Folge gehabt hätten. Gemacht wurden folgende Versuche:

Aufdampfrate [nm/s]	Beobachtung
1	Kein Ablösen möglich, durch spitze Gegenstände wird die Schicht nur zerkratzt, es erfolgt keine Ablösung
2	Kein Ablösen möglich, durch spitze Gegenstände wird die Schicht nur zerkratzt, es erfolgt keine Ablösung
2.5	Kein Ablösen möglich, durch spitze Gegenstände wird die Schicht nur zerkratzt, es erfolgt keine Ablösung
3	Schicht kann mit einer Pinzette und durch Kratzen z.T. abgelöst werden
4	Schicht kann mit einer Pinzette und durch Kratzen vollständig abgelöst werden
5	Schicht kann mit einer Pinzette und durch Kratzen sehr leicht und vollständig abgelöst werden
10	Schicht blättert ab

Tab 5.2 Haftfestigkeit der aufgedampften Goldschicht in Abhängigkeit von der Aufdampfrate

Aus den genannten Gründen wurde eine Aufdampfrate von 2.5 nm/s als optimal gewählt. Die Bestimmung der idealen Schichtdicke auf den Quarzen konnte mittels der Messeinheit leicht bestimmt werden. Ideal ist eine Schichtdicke, bei der der Lebensverlust des Quarzes in etwa 0 % ist.

Aufgedampfte Goldschicht [pro Seite in nm]	Lebensverlust [%]	Ausbeute an Quarzen [%]
100	Außerhalb des Meßbereiches	0
200	Außerhalb des Meßbereiches	0
300	Außerhalb des Meßbereiches	0
350	0%	33
400	1%	79
450	4%	83
500	9%	83
550	18%	83
600	40%	83

Tab 5.3 Ausbeute an Quarzen in Abhängigkeit von der aufgedampften Schichtdicke

Bei 350 nm Schichtdicke zeigt zwar das Messgerät einen Lebensverlust von 0 % an, allerdings ist die Anzahl an Quarzen die funktionieren mit 33 % zu gering. Bei 400 nm hat man bereits fast das Maximum an Ausbeute erreicht, und erst 1 % an Lebensdauer verloren. Zudem ist bei dieser Schichtdicke weniger an Gold verbraucht worden, als bei 450 oder gar mehr Nanometer.

5.5.3 Aufbau eines Quarzhalters

Der Quarzhalter muss folgende zwei Bedingungen erfüllen:

1. Es müssen möglichst viele Quarze möglichst dicht beieinander angebracht sein.
2. Ein umständliches Drehen der Schwingquarze, um sie von der anderen Seite zu bedampfen, sollte möglichst vermieden werden.

Der Vorteil, wenn möglichst viele Quarze möglichst dicht beieinander liegen ist, dass die Bedingungen für alle Quarze einander sehr ähnlich sind.

Entwickelt wurde ein Drei-Schicht-Haltersystem. Zunächst eine dickere Metallplatte mit den entsprechenden Halterungen um die Quarze aufzunehmen (vgl. Abb. 8.1), dann eine Maske die das Negativ für den Abgriff der Schwingquarze darstellt (vgl. Abb. 8.2), und dann erneut eine dickere Metallplatte die an der Position der Schwingquarze entsprechend große Bohrungen hat. Die Basisplatte hat zudem am Rand Gewindebohrungen, in die Schrauben eingedreht werden, und die eine Positionierung der Maske sowie der oberen Deckplatte ermöglichen. Durch alle drei Schichten geht zentrisch eine Bohrung. Hierdurch wird der Halter, der an der Drehdurchführung befestigt wird, gesteckt und arretiert. Dadurch erfolgt zudem eine weitere Positionierung und Befestigung der Quarze. Das Drei-Schicht-Haltersystem ist so gebaut, dass durch ein einfaches Drehen das System erneut an der Drehdurchführung befestigt werden kann.

Um möglichst homogene Beschichtungsbedingungen zu erhalten, wird der Quarzhalter über die gesamte Beschichtungsdauer gedreht.

Da der Arbeitskreis über 70 Schwingquarze verfügt, wurde die Zahl der auf einmal zu rezyklierten Quarze mit 24 gewählt. Dadurch kann jederzeit ein Drittel der Quarze zum Bedampfen, ein Drittel im Königswasserbad und ein Drittel im Einsatz sein.

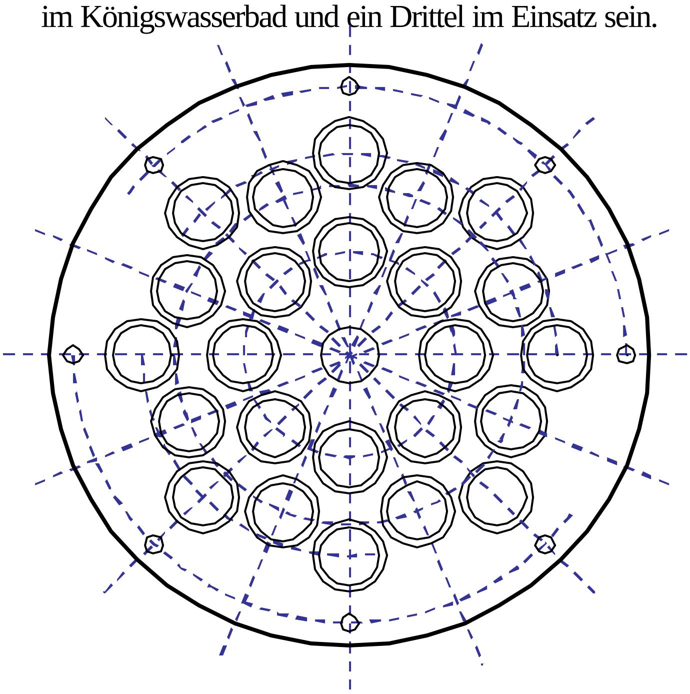


Abb. 5.11 Aufnahme der Quarze zum Recycling

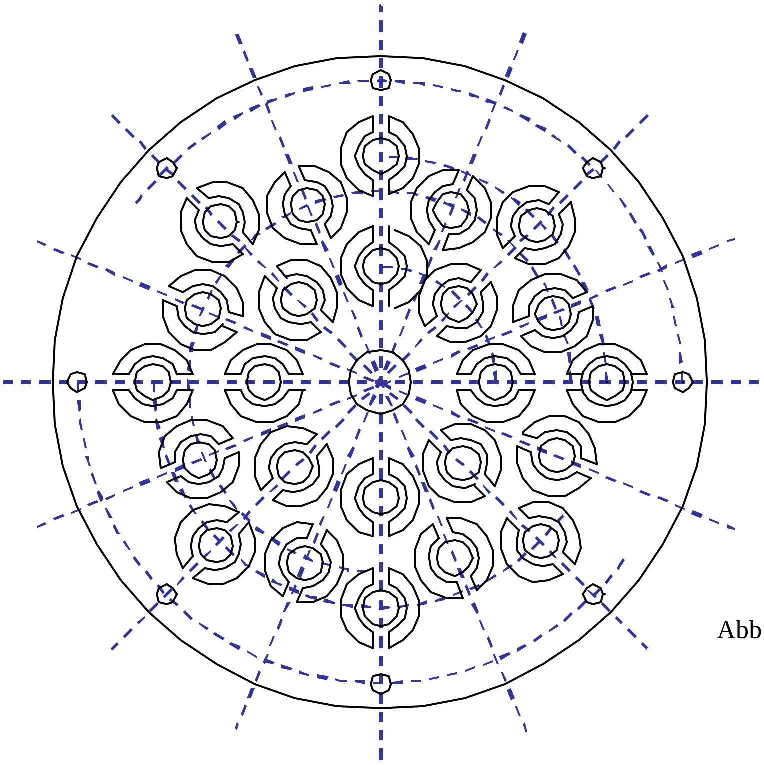


Abb. 5.12 Negativ des Schwingquarzabgriffes

5.5.4 Optimierung des Verfahrens – Aufbau einer Vakuumkammer

Der Aufdampfstand besteht aus einer teilbaren 13 l fassenden Vakuumkammer, die mittels einer Öldiffusionspumpe mit einem Durchfluss von 1000 l/s auf einen Enddruck von 1×10^{-7} mbar innerhalb von zwei Stunden und einem Arbeitsdruck von 2×10^{-5} mbar innerhalb von 10 Minuten abgepumpt werden kann. Als Vorpumpe dient eine Drehschieber-Ölpumpe mit einem Durchsatz von 10 m^3/h. Die Anlage ist mobil konzipiert, d.h. alle Geräte können an dem die Kammer tragenden Wagen angebracht werden. Sowohl Erdung als auch die Wasserversorgung ist durch Schnellverschlüsse jederzeit abbaubar. Durch Ersatz des KF-240 Flansches an der Oberseite oder an der Seite der Vakuumkammer kann der gewünschte Versuchsaufbau in den Rezipienten gebracht werden.

Die folgende Abbildung zeigt eine Skizze der Apparatur:

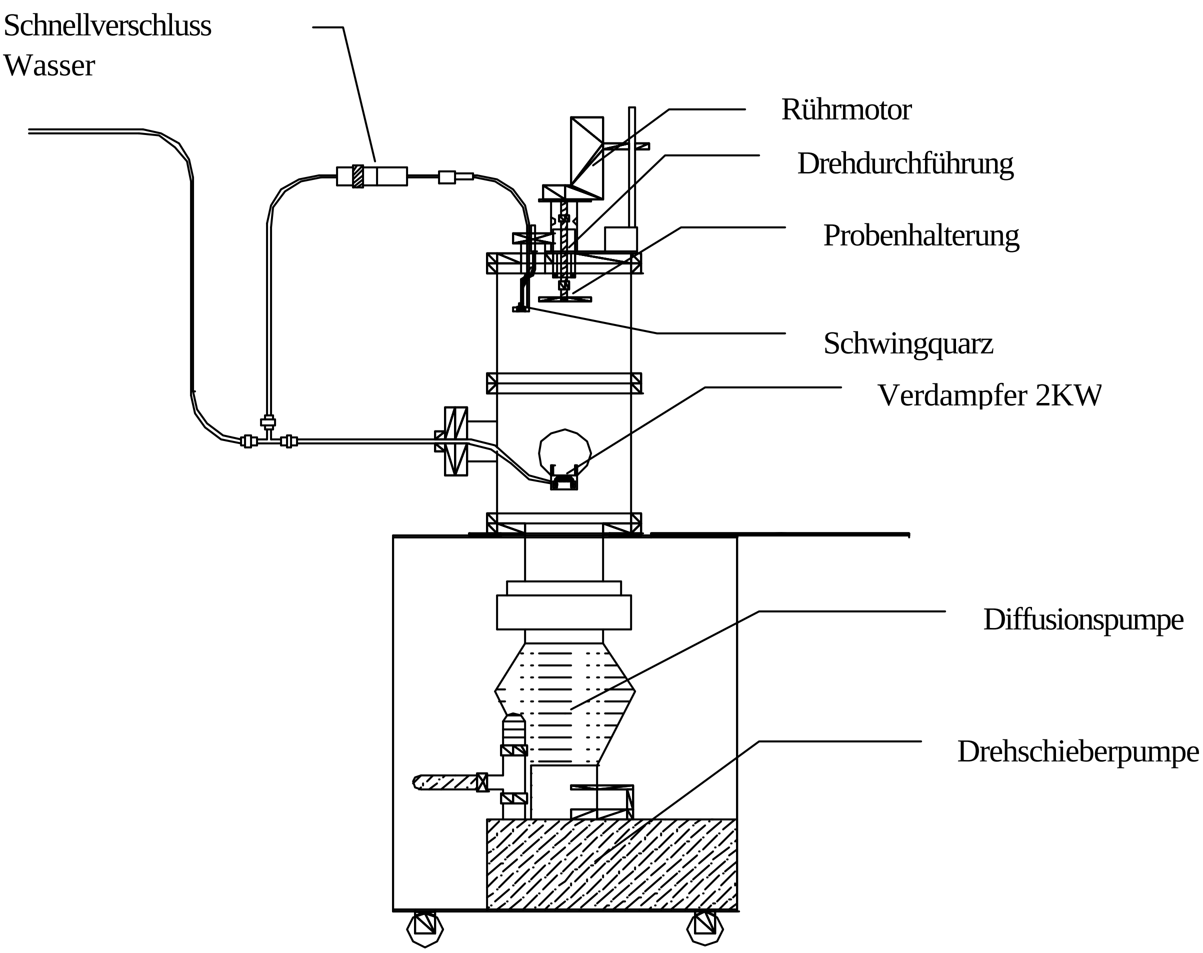


Abb. 8.3 Aufdampfstand

Die Vakuumkammer ist aus zwei Gründen teilbar:

- Zum einen können Reparaturen am Verdampfer, wie z.B. das Auswechseln des Filaments, leichter erfolgen
- Zum anderen kann beim Einschmelzen von Pulvern durch Abnahme des oberen Teiles die Abpumpzeit nochmals um den Faktor zwei erniedrigt werden. Da zum Einschmelzen einer zum Bedampfen ausreichenden Metallmenge mehrere Füllungen des Verdampfers mit Pulver nötig sind, bedeutet dies ebenfalls eine deutliche Zeitersparnis.

Die komplette Vakuumkammer ist innerhalb von 7 min auf einen Druck von 10^{-5} mbar abgepumpt und damit für Einschmelzvorgänge ausreichend tief evakuiert. Die folgende Tabelle gibt den Druck in Abhängigkeit von der Abpumpzeit wieder.

t[s]	p[mbar]	
0	10^3	Start; Zuschalten der Drehschieberölpumpe
10	10^2	
35	10^0	
50	10^{-1}	Zuschalten der Öldiffusionspumpe
90	10^{-4}	
180	4×10^{-4}	
360	$1{,}5 \times 10^{-5}$	
420	10^{-5}	
920	10^{-6}	
7200	10^{-7}	

Tab 5.4 Druck in Abhängigkeit von der Abpumpzeit

Der 2 kW Verdampfer ist mittels einer Leybold XTC2-Steuereinheit über einen wassergekühlten Schwingquarz geregelt. Als Schwinquarzhalter dient ein umgebauter Balzers QSG 301 Halter. Der Schwingquarz ist fest direkt neben dem Probenhalter angebracht. Der Abstand Verdampfer Schwingquarz und damit Probe beträgt 35 cm und ist damit ideal zum Verdampfen teurer Materialien.

6 Die verwendeten und konstruierten Ionenquellen

In diesem Kapitel werden die an der IBD eingesetzten Ionenstrahlquellen behandelt. Es handelt sich dabei um die kommerziell erhältliche Ionenstrahlquelle RAH-20 mit Massenseparator und die selbstentworfene und gebaute Ionenstrahlquelle MF-40.

6.1 Die masssenseparierte Ionenquelle RAH-20

6.1.1 Der Aufbau

Die Ionenquelle RAH-20 stellt eine Anordnung zur Ionenfilterung und Massentrennung dar, die für Stromdichten nahe der Raumladungsbegrenzung bei Ionenenergien kleiner als 5keV geeignet ist und eine großflächige Ionenstrahleinwirkung auf Empfänger bzw. Substrate im Hoch- bzw. Ultrahochvakuum ermöglicht. Der Gesamtstrahldurchmesser, die Summe der Durchmesser bzw. Querabmessungen der einzelnen Kanäle, hat eine physikalisch bedingte Obergrenze bei etwa 400mm.

Die Filterung von Ionen unterschiedlicher Masse (m/e- Verhältnis) erfolgt im wesentlichen dadurch; dass die Ionen zuerst sämtlich auf die gleiche Energie W_0 beschleunigt werden. Die Ionengeschwindigkeiten:

$$v = \sqrt{\frac{2W_0}{m}}$$

wobei m die Ionenmasse ist, sind damit massenabhängig.

In den Kanälen wird zwischen den einzelnen Elementen den Ionen definiert Energie durch ein Hochfrequenz (HF)-Feld zugeführt, die nur von den Ionen maximal aufgenommen werden kann, die aufgrund ihrer Geschwindigkeiten in einer Halbwelle gerade ein Element durchfliegen (vgl.Quadrupolanordnung). Weiterhin werden durch Gleichspannungspotentiale alle Ionen abgebremst, so dass Ionen die asynchron zur Änderung des HF Feldes fliegen, sehr schnell zum Stillstand an den Kanalwänden kommen und damit ausgefiltert werden.

Im Ionenfilter sind mehrere, i.d.R. sieben bis fünfzehn Platten unterschiedlicher Dicke nacheinander angeordnet sind. Die Aussparungen haben die Form von zwei mit ihren kleineren Deckflächen aneinanderstoßenden Kegelstümpfe. Durch die schrägen Flächen der Aussparungen kommt es zu einer günstigen Feldgestaltung in den Kanälen und zu einer Minimierung des Absputterns an den Ausnehmungsrändern. Diese Ausführungsform wird im folgenden als Lochfilter bezeichnet.

Während beim Lochfilter jedes Element nur mit einem Potential auf die Ionen wirken kann, ergibt sich eine zweite Form (Spaltfilter), wenn in jedem Element ein zweites elektrisches Feld quer zur Ionenflugrichtung in bestimmter Weise wirkt. Unabhängig davon, ob es sich um ein Loch- oder Spaltfilter handelt, muss die Lage der Öffnungen im Extraktionssystem der Lage der Öffnungen im Filter entsprechen. Eine Anpassung der Form der Löcher im Extraktionssystem an die Kanalform ist empfehlenswert.

Bei beiden Ausführungsformen wird zwischen die Elemente in axialer Richtung ein HF-Feld angelegt das die Ionenbeschleunigung bewirkt. Alle ungeraden Elemente liegen hochfrequenzmäßig

auf Masse, die dazwischen befindlichen Elemente an einer HF-Beschleunigungsspannung. Diese Spannung wird über ein elektrisches Netzwerk so zugeführt, dass alle Elemente weiterhin mit einem definierten Gleichspannungspotential versehen sind.

Spaltfelder erfordern neben dieser Beschaltung, die im wesentlichen den axialen Potentialverlauf im Filter festlegt, noch eine zweite phasenverschobene HF-Spannung gleicher Frequenz aber verschiedener Amplitude. Günstig ist dabei, wenn die Phasenverschiebung ±90° beträgt. Diese HF-Spannung muss zum jeweiligen axialen Gleich- and HF-Potential des Elementes addiert werden.

Anstelle der Gleichspannungen einschließlich der Spannungen am Extraktionssystem können auch Rechteckspannungen mit einem einstellbaren Tastverhältnis verwendet werden, deren Frequenzen klein gegen die verwendete Hochfrequenz (20 bis 100 kHz) sind. Dadurch wird verhindert, dass beim Filtern von schichtbildenden Ionen (z.B. polymerisierende organische Fragrnente) isolierende Schichten im Filter den Potentialverlauf stören.

Vorteilhaft ist es, die Elemente in axialer Richtung mit einem Gleichspannungspotentialverlauf zu belegen, um die Filterwirkung zu erhöhen. Hierbei sollte die die Ionen bremsende Potentialbarriere von der maximalen Größe

$$\frac{W_0}{e} + nU_a$$

über die Elemente verteilt entstehen. Neben der bremsenden Wirkung hat dieser Gleichspannungspotentialverlauf die Aufgabe, den Teilionenstrahl im Kanal zu führen, um eine hohe Ionentransmission zu erreichen. Aus ionenoptischen Gründen sind auch andere Potentialbarrieren vorteilhaft, z.B. ein moduliert ansteigender Potentialverlauf.

Die Quelle kann neben ihrer Anwendung als großflächiger Breitbandmassenseperator für Schichtprozesse auch als Massenspektrometer verwendet werden. Vorteilhaft ist es, hierzu das Nachbeschleunigungselement durch ein den Ionenstrahl registrierendes Gerät (bspw. Faradayaufhänger) zu ersetzen und den Ionenstrom in Abhängigkeit von der angelegten Frequenz als Massenspektrum des in die Ionenquelle eingelassenen Gases zu messen.

In der nachfolgenden Abbildung ist eine Anordnung zur Filterung von Ionen dargestellt die aus einer Ionenquelle 2 mit einem Gaseinlaß 3, einem Extraktionssystem 4, ein Laufzeitsystem 51-56 und einen Nachbeschleuniger 6 besteht. Die eigentliche Ionenquelle 2 kann in bekannter Weise ausgebildet sein (Kaufman-, HF- oder ECR-Ionenquelle). Das Extraktionssystem 4 ist hinsichtlich seiner Gestaltung vom Laufzeitsystem 5 abhängig. Es besteht aus einem Screen- und einem Acceleratorgitter, die die Ionen aus dem Plasma der Ionenquelle extrahieren, auf eine vorgegebene Energie W_0 beschleunigen und die Elektronen aus dem Plasma zurückhalten.

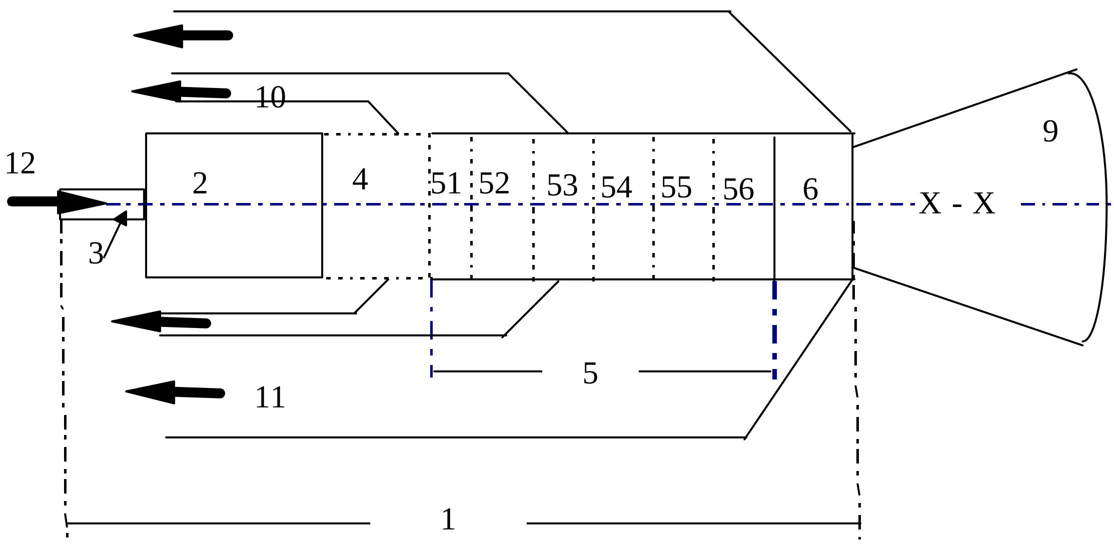


Abb.6.1 Anordnung zur Filterung von Ionen

Das Extraktionssystem 4 bestimmt den Durchsatz des Systems. Das Laufzeitsystem 5 besteht aus einzelnen, noch zu beschreibenden Abschnitten 51, 52, 53, 54, 55, 56 die über die gesamte Länge des Laufzeitsystems reichende, zu einer Achse X-X im wesentlichen parallele Kanäle formen, und deren Anzahl von der für den Anwendungsfall erforderlichen Beschleunigung und/oder Massenauflösung anhängt. Hinreichende Ergebnisse werden mit fünf bis neun, optimale Ergebnisse mit fünfzehn Abschnitten erreicht, wobei jeder Abschnitt aus einem kanalformenden Element und einem Abstand besteht. Der Nachbeschleuniger 6 bringt die Ionen auf eine dem Anwendungsfall angemessene Ionenenergie, bevor sie als Ionenstrahl 9 die erfindungsgemäße Anordnung verlassen.
Das Laufzeitsystem 5 einschließlich des Extraktionssystems 4 und des Nachbeschleunigers 6 ist von Vakuumkammern 7, 8, umgeben, von denen die der Ionenquelle 2 am nächsten liegende Kammer 7 das geringere Vakuum (10^{-4} bis 10^{-5} mbar) und die dem austretenden Ionenstrahl 9 am nächsten liegende Kammer 8 das höhere Vakuum (10^{-5} bis 10^{-7} mbar) aufweist. Jede Kammer wird durch ein Pumpensystem in Richtung der Pfeile 10, 11 evakuiert.

In Abbildung 6.2 sind einzelne Abschnitte 51 bis 58 des Laufzeitsystems 5 entlang der Achse X-X dargestellt, von denen jeder eine Länge k_j, ein kanalformendes Element E_j der Länge l_j und einen Abstand s_j aufweist. Der erste Abschnitt 51 hat die Lange k_1 den Abstand s_1 and ein Element E_1 der Länge l_1. Analoges gilt für die folgenden (n-1) Abschnitte.

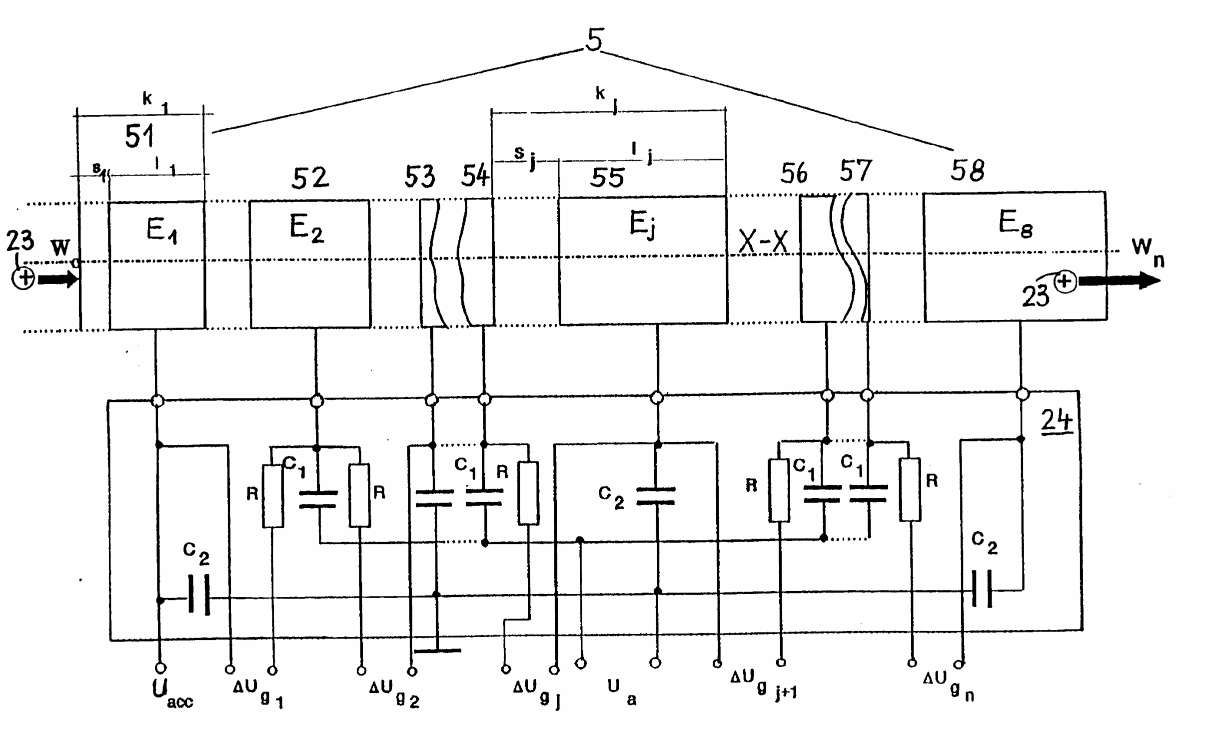


Abb.6.2 Schaltungsbild der Quelle

Ein aus dem Extraktionssystem 4 kommendes Ion 23 tritt mit einer Energie W_0 in das Laufzeitsystem 5 ein. In den Abständen s_j zwischen den Elementen E_j wirkt auf das Ion 23 die axiale HF-Beschleunigungsspannung U_a sowie die zwischen den Elementen E_j angelegte Gleichspannung ΔU_{gj}, die bei positivem Vorzeichen beschleunigend, bei negativem Vorzeichen dagegen abbremsend wirkt. Nach Durchlaufen des j-ten Elements wird die Ionenenergie maximal

$$W_j = W_0 + jeU_a + \sum_{i=1}^{j} e\Delta U_{gi} \tag{6.1}$$

und nach Verlassen des Filters maximal

$$W_n = W_0 + neU_a + \sum_{j=1}^{n} e\Delta U_{gj} \tag{6.2}$$

Die Ionen, die synchron mit der von seiner Frequenz abhängigen Änderung des HF-Feldes fliegen, können maximal obige Energien erreichen, alle asynchron fliegenden Ionen haben geringere Energie, bzw. kommen zum Stillstand. Das Gegenfeld aus den Spannungen ΔU_{gj} wird als bremsendes Feld verwendet. Wenn die gesamte HF-Beschleunigung (neU_a) größer als das gesamte Bremspotential

$$\sum_{j=1}^{n} e\Delta U_{gj}$$

ist, nimmt die Energie der synchron fliegenden Ionen im Filter 5 zu, andernfalls nimmt sie ab. Vorteilhaft ist es, ein in der Summe bremsendes Feld zu verwenden und die HF-Beschleunigung und das Gegenfeld so einzustellen, dass die Energie nach dem Verlassen des Laufzeitsystems (W_n)noch größer als Null und kleiner als etwa $W_0/3$ ist.

Je nachdem, ob die Energie der Ionen im Filter zu- oder abnehmen soll, müssen die Kanalabschnitte länger oder kürzer werden. Ein entscheidendes Merkmal der technischen Lösung ist daher die richtige Dimensionierung der Kanalabmessungen in Abhängigkeit von den angelegten Spannungen. Bezeichnet man mit $U_{sj} = U_a + \Delta U_{gj}$ die in der Summe im Abstand s_j wirkende Beschleunigungsspannung so kann die Länge eines Elements E_j durch

$$l_j = \frac{l}{2f}\sqrt{\frac{2W_j}{m}} \times \frac{l}{l + \frac{2k_s}{eU_{sj}}(W - \sqrt{W_j W_{(j-1)}}} \qquad (6.3)$$

berechnet werden. Dabei sind m die Ionenmasse, f die Frequenz der HF-Spannung und e die Elementarladung. Die Abmessung des zugehörigen Spaltes ergibt sich zu $s_j = k_s l_j$ wobei k_s (=0 bis ca. 1) einen vorzugebenden Faktor darstellt. Die Länge des gesamten Kanalabschnittes beträgt dann $k_s = s_j + l_j$

Mit dem Laufzeitsystem 5 ist ein elektrisches Netzwerk 24 zur Addition der nur an die geradzahligen Elemente E_j angelegten HF-Spannung U_a und der an alle Elemente E_j angelegten Gleichspannungen ΔU_{gj} verbunden. Die Kondensatoren C_1 dienen der potentialfreien Einkopplung der Hochfrequenz, die Widerstände R und die Kondensatoren C_2 halten die Hochfrequenz von den Gleichspannungsnetzteilen fern.

Die nebenstehende Abbildung zeigt ein Photo der beschriebenen Quelle:

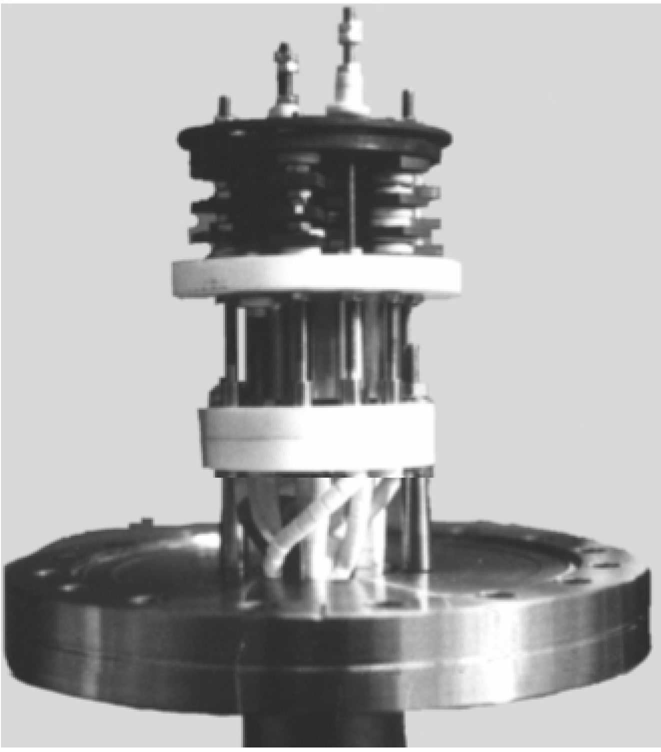


Abb.6.3 Die Quelle RAH-20 der Fa. Jenion

6.1.2 Technische Daten und Grenzwerte der RAH-20 Quelle

Die folgende Tabelle gibt zum einen die typischen Betriebsparameter und zum anderen die maximalen Grenzwerte mit denen die Quelle betrieben werden kann:

technische Größe	Betriebsparameter	maximaler Grenzwert
Ionenquelle		
Entladungsspannung [U_{dis}]	45V	80V
Entladungsstrom [I_{dis}]	50-200mA	800mA
Heizstrom [I_{fil}]	4,5A	8A (Netzgerät), 6A (Heizfaden)
Druckbereich (in Vakuumkammer)	0,7-2 x 10^{-3}mbar	2 x 10^{-3}mbar
Beschleunigungsspannung [U_{acc}]	200-500V	1000V
totaler Ionenstrom [I_{tot}]	100-800µA	3mA
Massenfiltersystem		
periodische Fokussierung [U_{pf}]	200-500V	1000V
HF-Beschleunigungsspannung [U_{ao}]	20-50V	80V
Gegenfeldspannung [U_g]	0-1000V	1000V
Nachbeschleunigung [U_n]	0-1000V	1000V
Ionenstrahldaten		
Ionenstrom aus dem System [Ibeam]	20-200µA (IS-Modus) 1-40µA (RAH-Modus)	1000µA (IS-Modus) 100µA (RAH-Modus)
Ionenenergie	200-600eV	1000eV
Substrationenstrom	50% I_{beam}	90% I_{beam}
Ionenstrahldurchmesser	20mm am Austritt	abhängig von Entfernung und Raumladung
Elektronic Control Unit (ECU)		
Stromversorgung ECU	24V / 10A durch Beistellnetzgerät	
Beistellnetzgerät	220V / 300W	
Neutralisatornetzteil	3-6A bei 5-9V	8A; 12V

Tabelle 6.1 Betriebsparameter und Grenzwerte der RAH 20

Die Auslesung der Daten erfolgt über eine Karte direkt in den Steuercomputer. Hierbei handelt es sich, im Falle des DOS-Steuerprogramms um einen AT486/ 25 MHz. Um das Programm zu installieren werden mindestens 2 Mbyte Festplattenkapazität benötigt und um es lauffähig zu haben eine DOS-Version von 3.3 oder höher.

6.2 Die Niederenergie Ionenstrahlquelle MF 40

Bei der Ionenstrahlquelle MF 40 handelt es sich um eine Eigenentwicklung die sich an einer Kaufmanquelle orientiert. (MF40 = Dipl. Chem. Dietmar Harald Muck und Dipl. Phys. Gerhard Frech Entwicklern, 40 Strahldurchmesser in Millimeter am Extraktionssystem). Die Quelle ist für den Niederenergiebereich bis 1500 eV ausgelegt.

6.2 Aufbau

6.2.1 Einsatzbereich

Die Ionenstrahlquelle MF-IS 40 kann für alle Ionenstrahlätz- und Ionenstrahldepositionsverfahren eingesetzt werden. Anwendungsbeispiele sind:

- Ionenstrahlätzen mit Inert- und Reaktivgasen
- Ionenstrahlsputtern und ionenstrahlgestützte Beschichtungsverfahren
- Ionenstrahlreinigungsprozesse.

Durch die Glühkathode, gibt es Einschränkungen beim Betrieb mit reaktiven Gasen, die sich jedoch hauptsächlich in einer Verringerung der Standzeit gegenüber dem Betrieb mit Inertgasen äußern.

Baugruppen der Ionenstrahlquelle sind:

- Entladungskammer, die den Anodenring und den Kathodeneinsatz mit der Glühkathode enthält
- Gittersystem zur Extraktion der Ionen aus dem Plasma sowie deren Beschleunigung und Formierung als Strahl.
- Quellenmantel mit den Polschuhen der Permanentmagneten
- Filament- und Gaseinlasssockel

Der Aufbau der Ionenstrahlquelle ist aus der folgenden Abbildung ersichtlich. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Stromdurchführungen und die Quellenhalterung auf dem Basisflansch und das Gittersystem weggelassen.

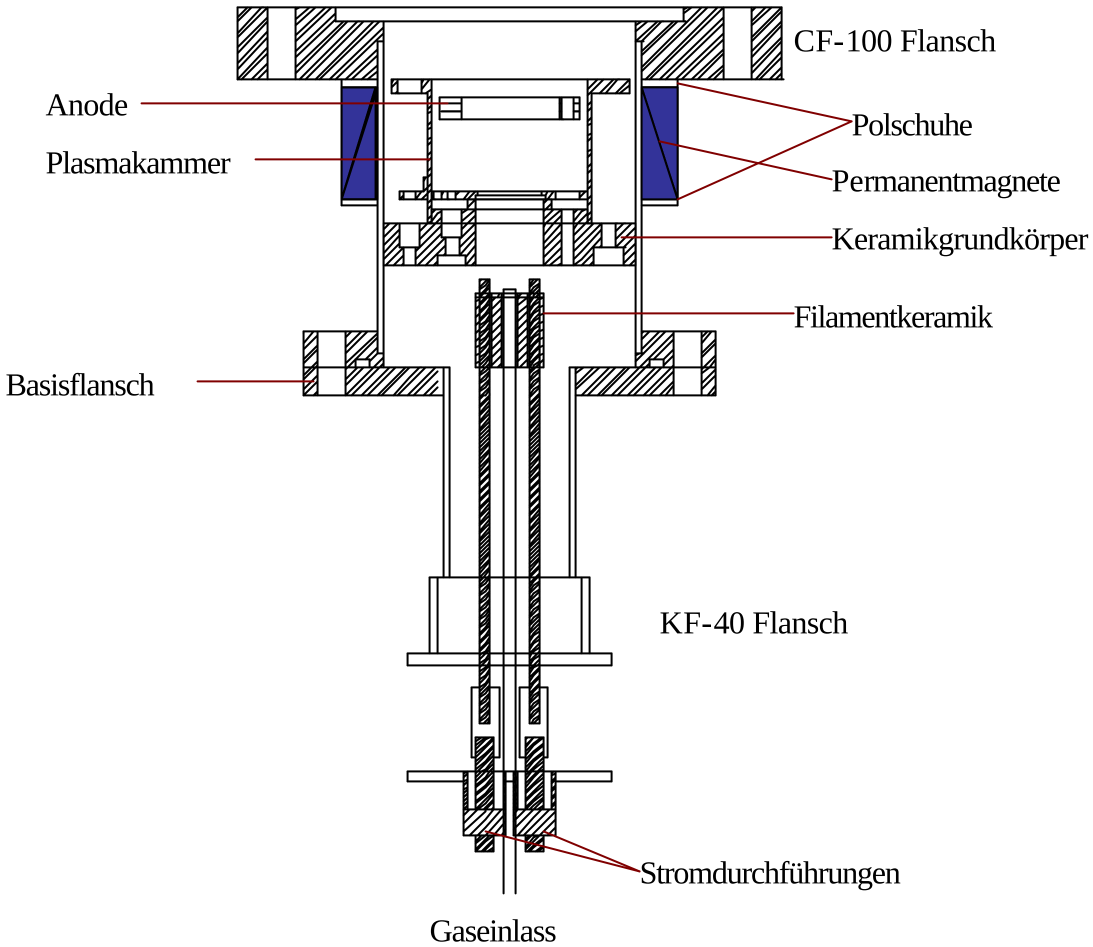


Abb. 6.4 Die MF40 Ionenstrahlquelle

6.2.2 Funktionsweise

Das Arbeitsgas wird über einen Gasflussregler in die Entladungskammer geleitet. Eine geheizte Kathode aus Wolframdraht (Durchmesser 0.3 mm) erzeugt durch Glühemission Elektronen, die durch das zwischen Kathode und Anode anliegende Potential (zum Zünden des Plasmas 150 V) in Richtung Anode beschleunigt werden und in der Entladungskammer befindliche Atome des Arbeitsgases ionisieren. Zwischen Anode und Kathode wird eine unselbständige Niederdruck-Bogenentladung gezündet, das Plasma füllt die Entladungskammer aus. Die Spannung zwischen Anode und Kathode beträgt dann ca. 30 - 50 V. Es fließt ein Entladungsstrom zur Anode im Bereich von 0.5 – 2.5 A. Durch die um den Anodenring angeordneten Permanentmagnete bewegen sich die von der Glühkathode emittierten Elektronen auf spiralförmigen Bahnen zur Anode hin. Diese Verlängerung des Elektronenweges erhöht die Ionisierungswahrscheinlichkeit der Gasatome durch Elektronenstoß, wodurch eine hohe Plasmadichte in der Entladungskammer erreicht wird. Die gesamte Entladungskammer einschließlich des Plasmas liegt auf einem gegenüber Masse positivem Potential von bis zu 1500 V.

Das in der Entladungskammer brennende Plasma bildet zu allen angrenzenden Flächen eine Plasmagrenzschicht aus. Zu dem unmittelbar an die Entladungskammer angrenzenden

Extraktionsgittersystem (bestehend aus Screen- und Acceleratorgitter) diffundieren auf Grund der Potentialverhältnisse hauptsächlich positive Ladungsträger. Diese werden durch die zwischen den beiden Gittern anliegende Potentialdifferenz von bis zu -1500 V abgesaugt (Screengitter liegt annähernd auf Plasmapotential von bis zu +1500 V, Acceleratorgitter auf Massepotential). Darüber hinaus kann an das Acceleratorgitter ein zusätzliches Potential von bis zu -1500 V angelegt werden, so dass die Gesamtpotentialdifferenz zum Absaugen der Ionen aus dem Plasma bis zu 3000 V betragen kann. Die Ionenenergie der Ionen des Strahls in eV am Target entspricht aber nur der Potentialdifferenz zwischen Screengitter und Massepotential. Die beiden gegenpolig vorgespannten Gitter bilden ein ionenoptisches System, das neben der Plasmagrenzschicht die Verteilung der Ionen im Strahl bestimmt.

Die Potentialverhältnisse in der Ionenquelle sind aus der folgenden Abbildung ersichtlich.

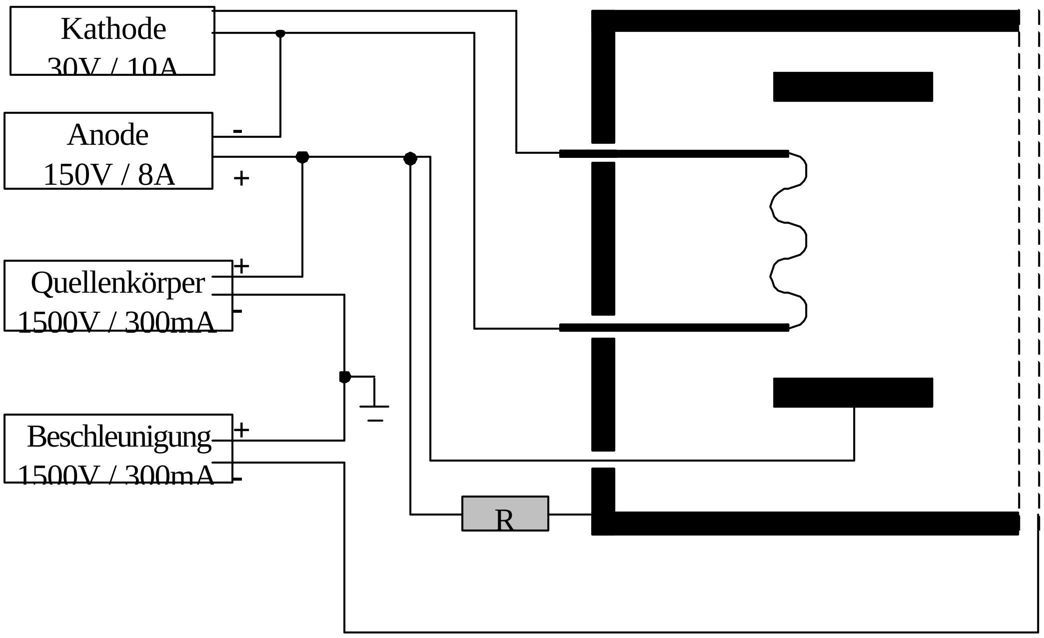


Abb. 6.5 Schematische Darstellung der Potentialverhältnisse in der Quelle

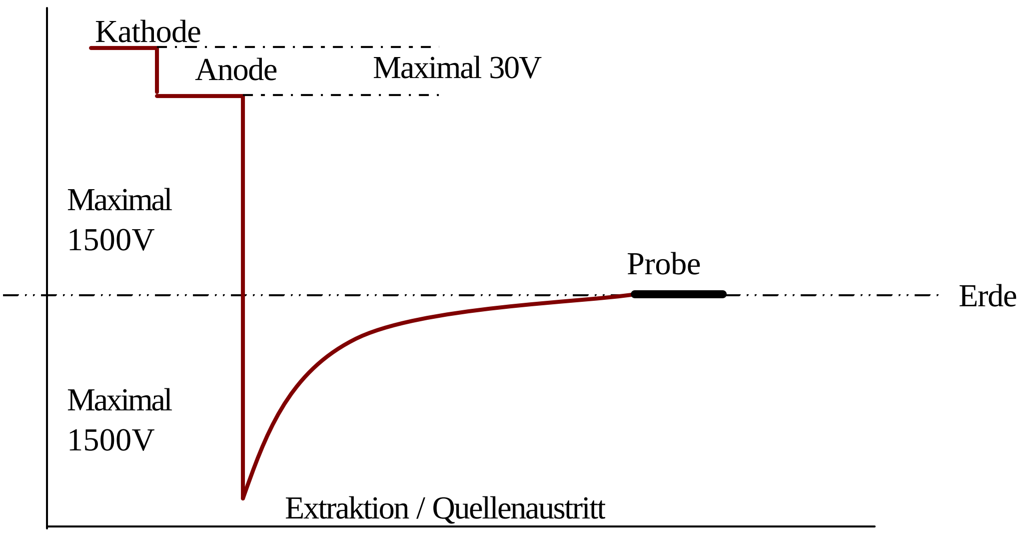


Abb.6.6 Darstellung der Potentialverhältnisse von der Quelle bis zur Probe

6.2.3 Äußerer Aufbau

Die Quelle ist durch ein pneumatisch betriebenes Gateventil vom System getrennt. Da an den Durchführungen der Quelle Hochspannung (bis zu 1,2kV) anliegt bzw. hohe Ströme (bis zu 10 A) fließen ist um die Quelle ein geerdeter Messingzylinder angebracht, der ein direktes Anfassen der Quelle verhindert. Die Quelle selbst befindet sich in einem Edelstahlrohr von 75 mm Innendurchmesser, das an einem CF 100 Flansch angebracht ist. Außen am Rohr befinden sich in einem Messingkörper 8 Permanentmagnete, die durch zwei Polschuhe miteinander verbunden sind und das Magnetfeld der Quelle erzeugen. Der Messingkörper ist derart angebracht, dass er auseinandergenommen werden kann und die Anzahl der Magnete dadurch variiert werden kann. Die folgende Abbildung (6.7) zeigt zum besseren Verständnis den Quellenmantel.

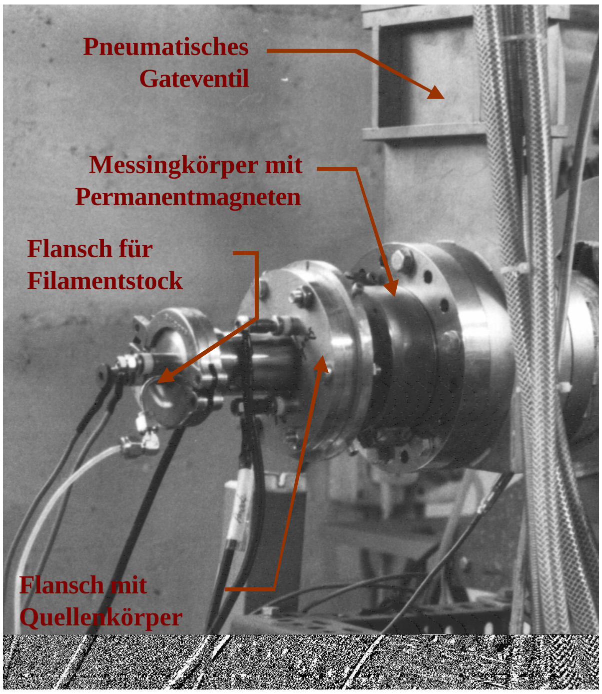


Abb. 6.7 Quelle angeflanscht an den Vakuumrezipienten

Der Quellenkörper selbst ist an einem Flansch mit einem Außendurchmesser von 118mm angebracht, das Filament sowie die Gasversorgung können getrennt ausgebaut werden, da sie an einem eigenen KF 45 Flansch angebracht sind. Dies ist ein entscheidender Vorteil beim Abbrennen eines Filamentes, da dieses ohne einen umständlichen Ausbau der gesamten Quelle ausgetauscht werden kann. Die Gasversorgung erfolgt über einen Teflonschlauch von 3mm Außendurchmesser, der durch Swadgelock- Quetschdichtungen abgedichtet ist.

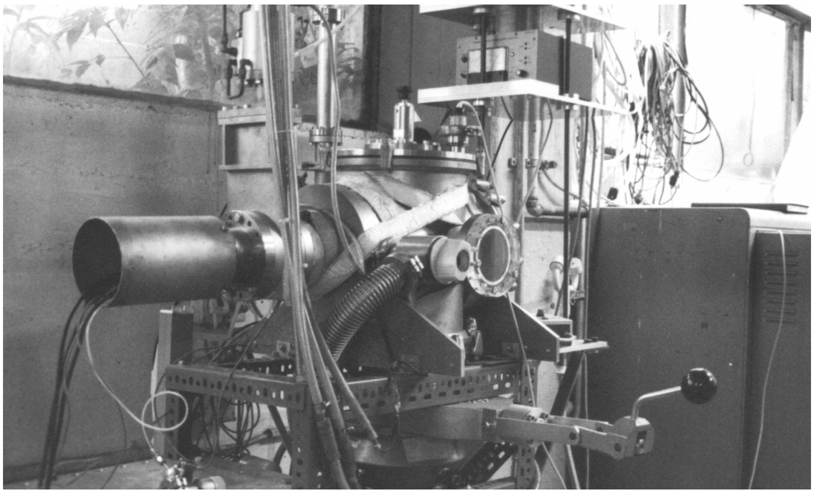


Abb. 6.8 Quelle während des Betriebes

Die folgende Zeichnung (6.9)zeigt einen Schnitt durch die Quelle MF40. Dabei wurde auf ein Einzeichnen der elektrischen Leitungen, der Halterungen sowie des Extraktionsystems aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

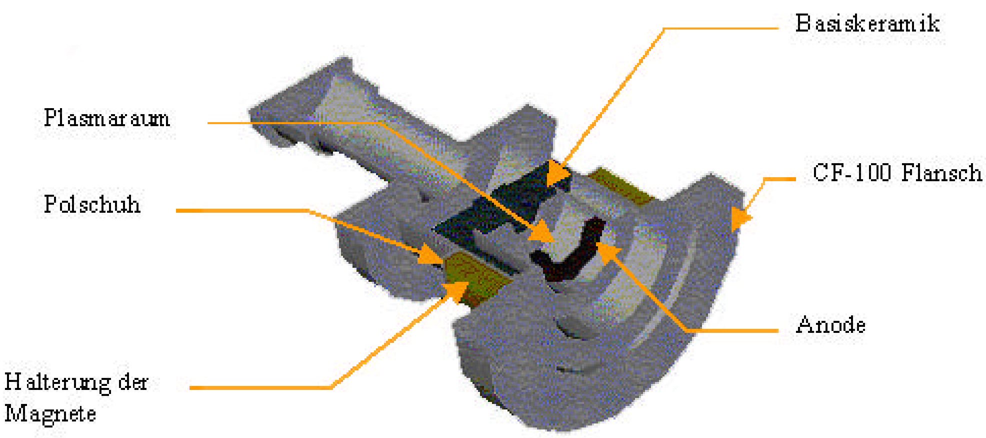


Abb. 6.9 Schematische Zeichnung der Quelle MF-40. Sowohl das Extraktionssystem als auch alle Halterungsstifte und Stromversorgungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen

6.2.4 Der Quellenkörper

Der Quellenkörper selbst ist auf einer Keramik der Fa. Kager GmbH Typ 9600 angebracht, die über Halterungsstifte an einem Flansch mit einem Außendurchmesser von 118mm montiert ist. Die Keramik dient zum einen sowohl der thermischen als auch der elektrischen Isolation, zum anderen soll sie den Quellenkörper selbst tragen. Aus diesen Gründen hat der Keramikkörper eine Dicke von mindestens 10 mm. In der Mitte des Keramikkörpers ist zudem eine Bohrung, in der der Keramikkörper des Filamentstockes passt. Die Plasmakammer selbst besteht aus einem Edelstahlrohr, das an einem Ende mit einer Platte verschweißt ist, am anderen einen Ring trägt, auf dem das Extraktionssystem befestigt wird. Die Bodenplatte enthält mehrere Bohrungen, zunächst eine für den Filamentstock, dann drei für die Anodenhalterung.

Die Anode besteht aus einem Ring der sowohl aus Edelstahl als auch aus Graphit gefertigt sein kann. Sie ist so angebracht, dass das Filament von der Höhe her in etwa mittig im Anodenring sitzt.

Damit ist eine optimale Entladung zwischen Filament und Anodenring möglich. Anode und Quellenkörper haben das gleiche Potential.

Das Extraktionssystem kann ebenfalls sowohl aus Edelstahl als auch aus Graphit bzw. Tantal gefertigt sein. Es besteht aus zwei Gittern, die in definierten Abstand voneinander angebracht werden. Die Bohrungen der Gitter müssen dabei in Flucht sein. Das erste Gitter liegt auf dem Quellenkörper und hat dasselbe Potential wie dieser und die Anode, während das zweite Gitter, durch Isolatoren vom ersten getrennt ist. Die Beschleunigung der im Plasmaraum erzeugten Ionen erfolgt zwischen diesen beiden Gittern. Durch die Extraktionslöcher können die Potentiallinien des Beschleunigungsgitters durch die Bohrungen des ersten Gitters hindurchgreifen und so die positiv geladenen Ionen aus dem Plasmaraum herausziehen.
Die folgenden Abbildungen (6.10 und 6.11) zeigen die Quelle nach dem ersten Betrieb.

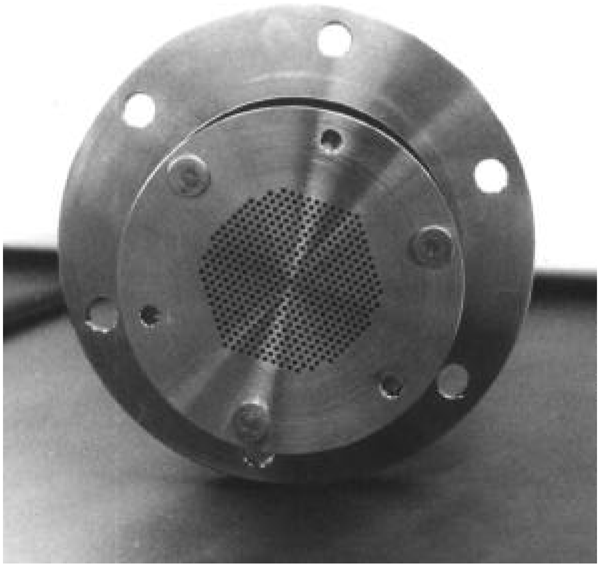


Abb. 6.10 Vorderansicht der Quelle, zu sehen ist das Extraktionssystem sowie der Flansch, an dem der Quellenkörper angebracht ist.

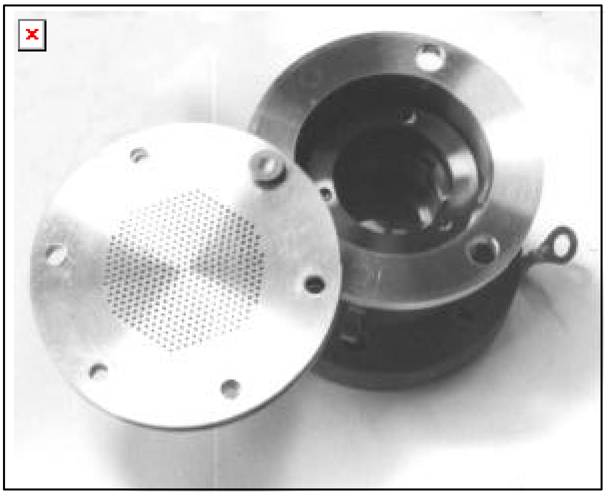


Abb. 6.11 Draufsicht des Quellenkörpers.

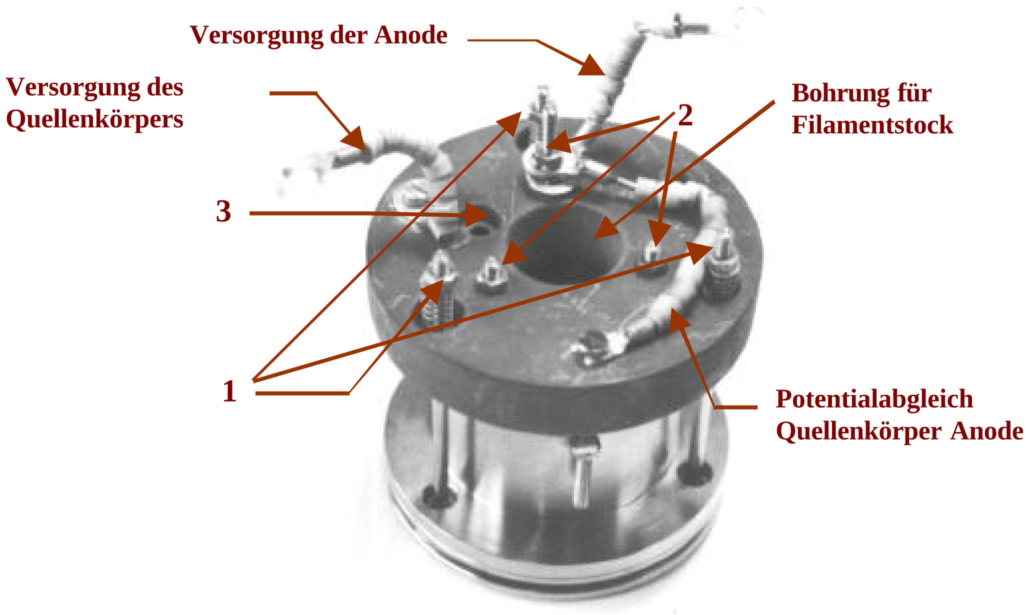


Abb. 6.12 Ansicht des Quellenkörpers von der Keramikseite. Nummerierung der Stifte:
1 Halterung bzw. Stromversorgung des Extraktionsgitters
2 Halterung bzw. Stromversorgung der Anode
3 Zusätzliches Gasdurchlass bei Reaktionsgasgemischen

6.2.5 Der Filamentstock

Anhand der Abbildung 6.13 ist der Aufbau der Stromversorgung des Filamentes sowie der Gaseinlass, direkt neben dem Filament, leicht einzusehen. Die beiden Filamentstöcke sind durch Standardkeramiken von der Edelstahlabdeckung isoliert. Sie können leicht ausgewechselt werden, falls sie durch die Plasmaentladung an ihrer Oberfläche soweit modifiziert werden, dass die Keramik leitend wird. Die Aufnahme entstand unmittelbar nach dem ersten Zünden der Quelle. Der gesamte Keramikkörper ist durch Gewindemuttern auf den beiden Filamentstöcken sowie auf die Gaszuleitung fixiert. Dadurch kann er in der Höhe soweit angepasst werden, dass er ideal in den Keramikgrundkörper der Quelle passt (siehe Abbildung 6.12) und den Plasmaraum nach außen hin abdichtet.

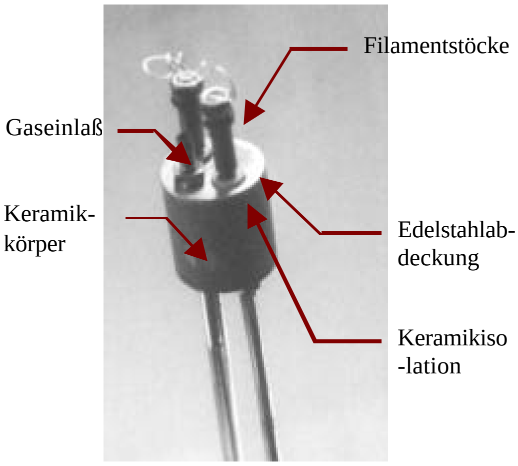


Abb. 6.13 Filamentstock und Gaseinlass der Quelle MF 40.

6.2.6 Das Extraktionssystem

Wie bereits erwähnt, kann das Extraktionssystem sowohl aus Edelstahl als auch aus Graphit gefertigt sein. Das Edelstahlsystem hat den Vorteil unzerbrechlich zu sein, aber die Nachteile eines höheren Sputterkoeffizienten sowie einer Unbeständigkeit gegenüber Reaktivgasen. Das Extraktionssystem besteht aus zwei zueinander isolierten Blenden, die in Flucht über eine Fläche von 1260 mm^2 mit 524 Bohrungen mit 1 mm Durchmesser versehen sind.

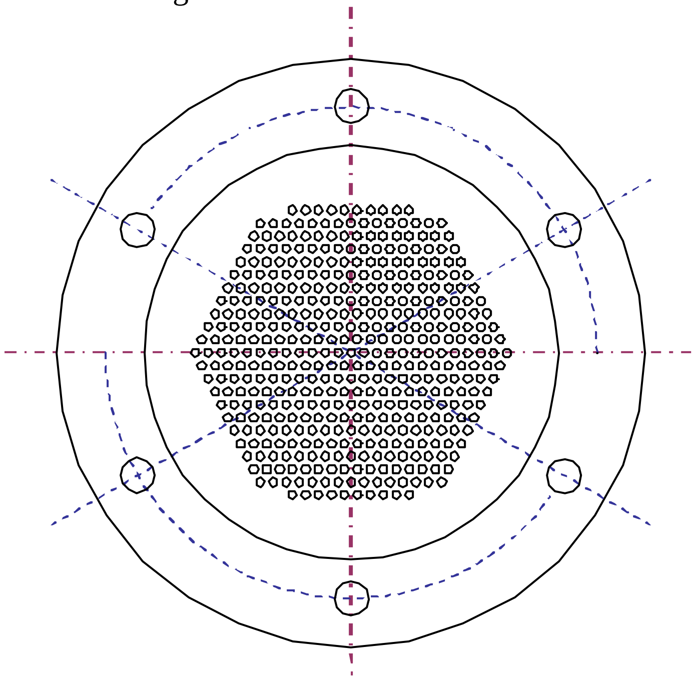
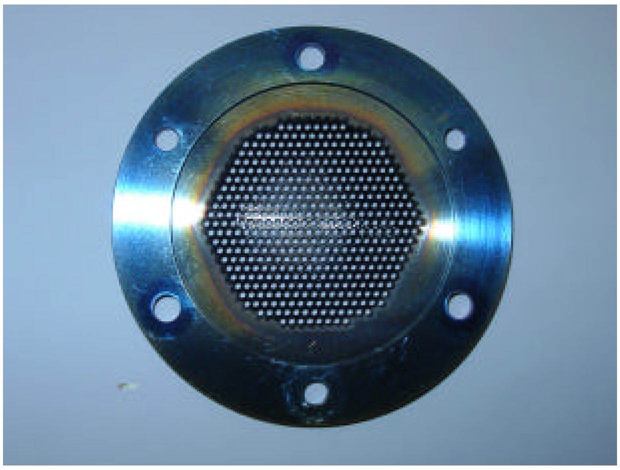


Abb. 6.14 Extraktionsblende der Ionenstrahlquelle MF40

Die Zerstörungen durch die Sputterung kann man besonders deutlich am Edelstahlextraktionssystem sehen. Die Aufnahmen wurden nach einer vierstündigen Bestrahlung einer Probe mit 400 eV Argonionen gemacht.



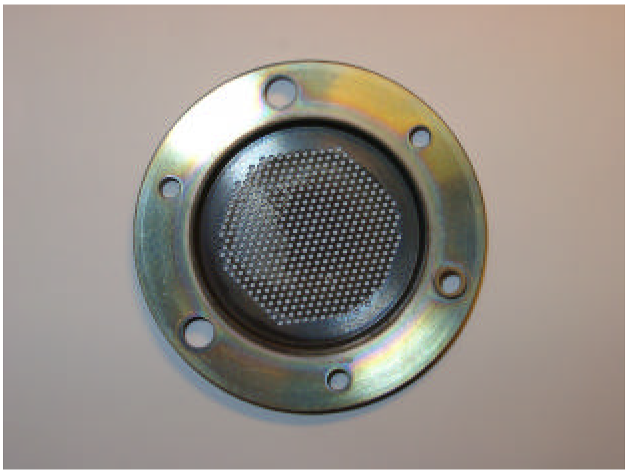


Abb. 6.15 Sputterfolgen am Extraktionssystem der Ionenstrahlquelle MF40

6.2.7 Die Gasversorgung

Die Gasversorgung der Ionenstrahlquelle ermöglicht die Zudosierung eines zweiten Gases, falls das Hauptgas nicht über ein ausreichendes Ionisierungspotential verfügt. Die Gasflussregelung erfolgt über ein Gasflussmesser der Fa. Brooks. Der Regelbereich beträgt 2-10ssc. Die nebenstehende Abbildung zeigt die Gasversorgung zum Beispiel für Triphenylphosphan. Zum Zünden der Quelle benötigt man Argon, das über eine zweite Leitung zudosiert wird. Die Zudosierung erfolgt vor dem Gasflussmesser. Nachdem die Quelle stabil läuft kann die Argonmenge über ein Nadelventil sukzessive erniedrigt werden, ohne dass die Gesamtgasmenge verringert wird. Nach ca. 20 Minuten kann für dieses System auf eine Zudosierung von Argon vollständig verzichtet werden.

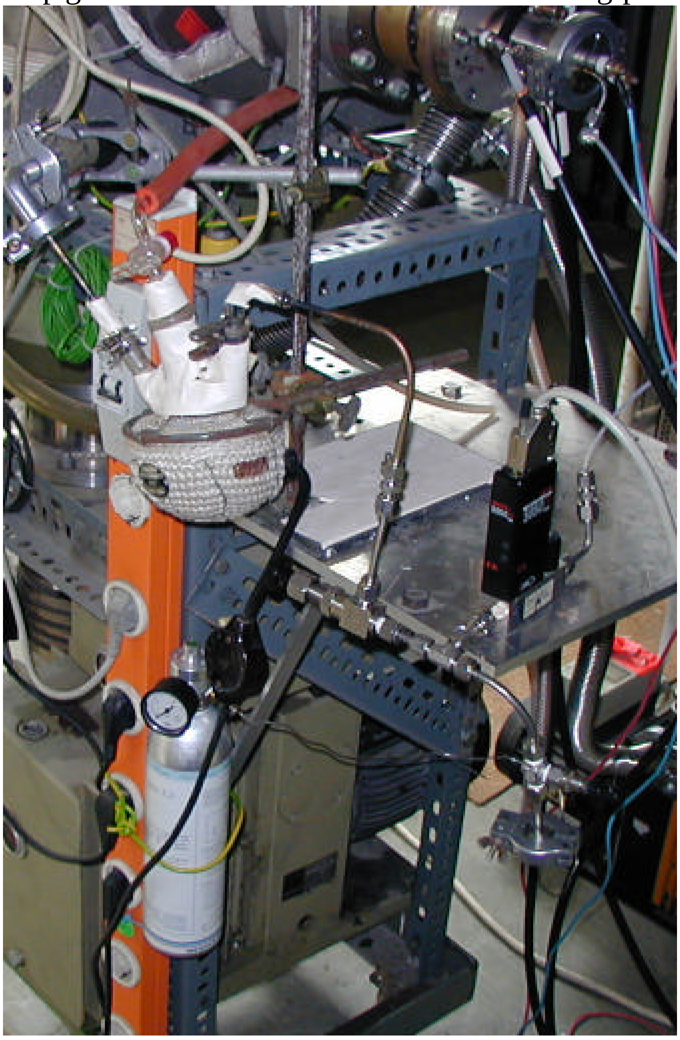


Abb. 6.16 Gasversorgung der Ionenstrahlquelle MF40

Die Gasversorgungen der Quelle können zusätzlich zur Evakuierung der Quelle verwendet werden. Dies ist immer dann notwendig, wenn bei langen Bestrahlungen die Quellenfilamente durchbrennen. Durch ein Gateventil kann die Quellenkammer von der Bestrahlungkammer abgetrennt werden. Die Quellenkammer kann dann belüftet und nach dem Wechsel des Filamentes wieder über die Gasversorgung mittels einer Ölschieberdrehpumpe mit einem Durchfluss von 10 m^3/h auf einen Enddruck von 10^{-2} mbar evakuiert werden. Anschließend kann durch Öffnen des Gateventils zur Bestrahlungskammer die Quellenkammer über die Öldiffusionspumpe der Bestrahlungskammer evakuiert werden. Da die Quellenkammer mit 0.8 Litern klein gegenüber der Bestrahlungskammer mit 42 Litern ist, führt das Öffnen des Gateventils zu keinen signifikanten Änderungen des Druckes in der Bestrahlungkammer.

6.3 Das Ionenstrahlprofil

6.3.1 Der x-y-verfahrbare Faradaycup zur zweidimensionalen Profilaufname

Das System besteht aus einem Faradaycup auf einem x-y Tisch der mittels zweier Schrittmotoren positioniert werden kann. Ein Kippen des Tisches wird durch zwei Führungsschienen verhindert als Antriebswelle dient eine Gewindestange. Die Motoren haben eine Nennspannung von 6 V, eine Leerlaufdrehzahl von 7200 UpM, eine maximale Abgabeleistung von 0.26 W und ein Gewicht von 18 g. Die Spannung wird über ein externes Netzgerät geliefert. Die Motoren werden durch Aluminiumblöcke gekühlt und befinden sich wie das gesamte System im Vakuum. Sie sind über eine flexible Rutschkupplung mit den Antriebswellen des jeweiligen Tischelementes verbunden. Die Steuerung erfolgt über eine Karte mittels eines Rechners. Auf der Karte befindet sich eine Anpasselektronik für das Motorstromsignal (Istwerte), bestehend aus Filter, einstellbarem Verstärker und DC-Offset. Die Anpasselektronik ist von der Motor-Generator-Einheit trennbar, so dass die Karte auch Sensorsignale (Bereich ±10 V) anderer Streckenmodelle verarbeiten kann. Über die RS232 Schnittstelle des Rechners wird die Steuerkarte angesprochen die dann die im Rechner eingegebenen Verfahrstrecken der Motoren und damit des Tischsegmentes in Umdrehungen des Motors umrechnet. Der Motor meldet die Anzahl seiner Umdrehungen zurück, so dass eine genau bekannte Position des Cups gewährleistet ist.
Der Faradaycup hat eine Öffnung von 0.1 cm^2, durch ein Blendensystem können die gewünschten Ladungszustände der Ionen selektiv detektiert und der hiervon abhängige Ionenstrom bestimmt werden. Die Auslese erfolgt über ein digital auslesbares Multimeter. Die Auslesesoftware muss an die Regelsoftware der Schrittmotoren angepasst werden, um eine genaue Datenerfassung und Datenzuordnung zu gewährleisten.
Die folgende Abbildung zeigt eine schematische Zeichnung des Tisches mit den angeordneten Motoren:

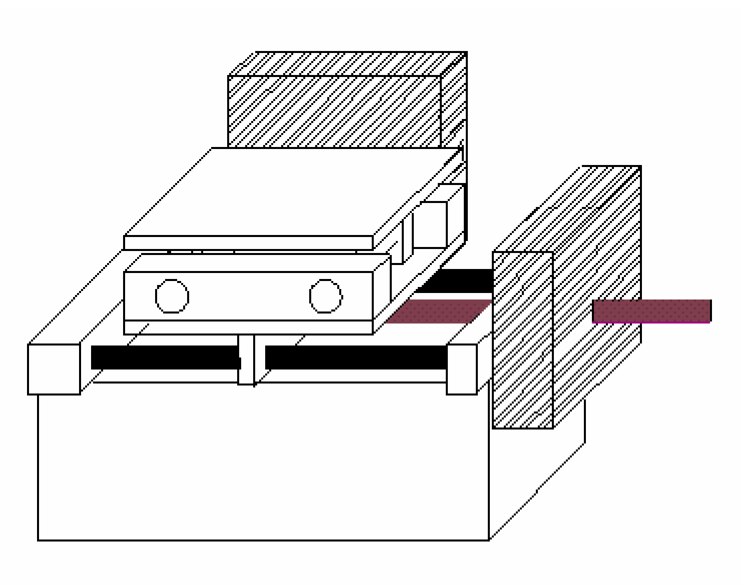


Abb. 6.17 x-y Tisch

6.3.2 Die Aufnahmeverfahren

Durch das beschriebene Faradaycupsystem lassen sich echte Ionenstromverteilungen aufnehmen, und damit ein genaues Profil der Quelle für ein bestimmtes Gas sowie eine bestimmte Entfernung und Extraktionsenergie erfassen. Es wurden zwei Verfahren erarbeitet, mit denen Profile aufgenommen wurden. Zum einen das Verfahren für ein neues Gas bzw. eine neue Energie, das wie folgt aussieht:

- Verfahren des Cups in 10 mm Schritten entlang einer Linie
- Sobald der Cup seine Position erreicht hat, 20 s warten, dann die 10 Messwerte im Abstand von jeweils 2 s aufnehmen
- Aus den Messwerten wird der Mittelwert und die Standartabweichung bestimmt
- Faraday Cup zum nächsten Messpunkt voranbewegen.

Für den Fall, dass eine Energie und das Gas bekannt sind, ist es sinnvoll das Verfahren zu vereinfachen. Hierzu wird ein Kreuz vom Faradaycup abgefahren. Der Schnittpunkt befindet sich in der Mitte der Bestrahlungsfläche, die 3 Messpunkte je Arm in einem Abstand von 10 mm. Auch hier gilt, dass sobald der Cup seine Position erreicht hat 20 s gewartet wird, dann die 10 Messwerte im Abstand von jeweils 2 s aufzunehmen sind. Auch hier wird aus den Messwerten der Mittelwert und die Standartabweichung bestimmt Dadurch lässt sich schnell ein relativ genaues Profil aufnehmen, das zumindest Aussagen über die Symmetrie und Intensität des Stromes zulässt.

6.3.3 Das Strahlprofil

Das Strahlprofil wurde mit dem zuerst beschriebenen Verfahren aufgenommen. Im folgenden werden die Strahlprofile für Argon bei 1200 eV, 1000 eV, 800 eV, 600 eV, 400 eV, 200 eV und 100 eV gezeigt. Wie man anhand der Kurven sehen kann, ist gewährleistet, dass eine Fläche von sechs auf sechs Zentimeter relativ gleichmäßig bestrahlt wird.

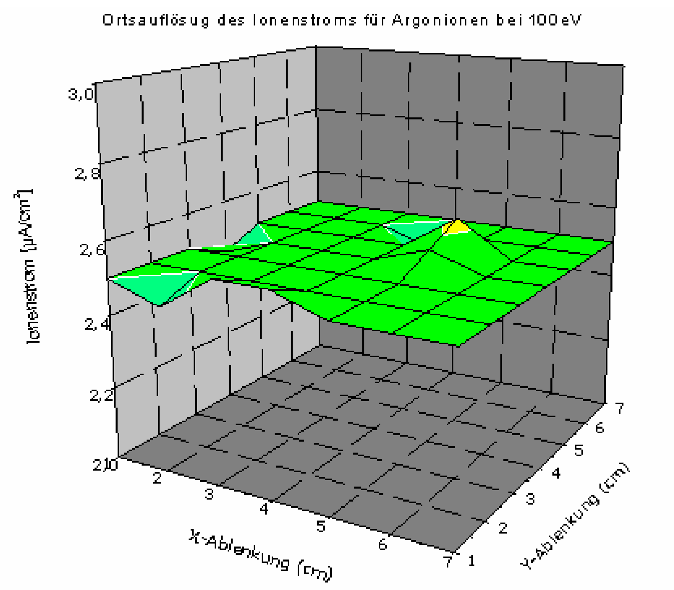


Abb.6.18 Strahlprofil für Ar^+ bei 100eV

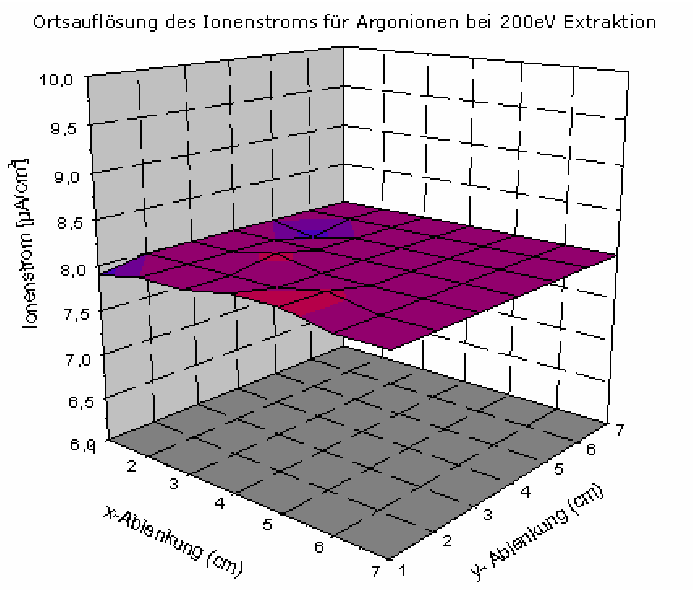


Abb.6.19 Strahlprofil für Ar^+ bei 200eV

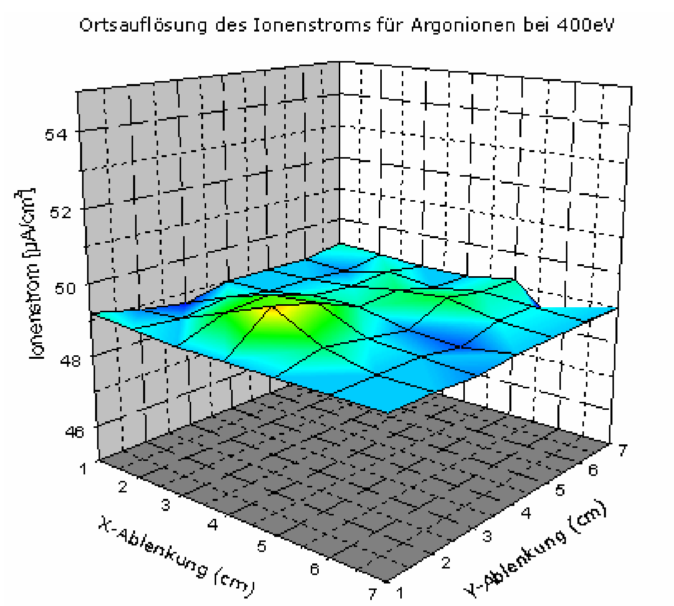


Abb.6.20 Strahlprofil für Ar^+ bei 400eV

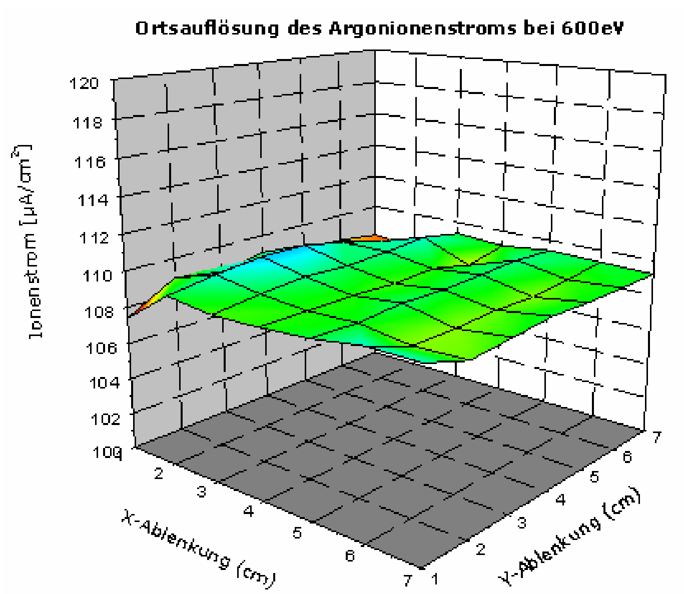


Abb.6.21 Strahlprofil für Ar^+ bei 600eV

Die Standardabweichung der ermittelten Werte zeigt einen Fehler von nicht mehr als 7 %. Die optisch größeren Abweichungen bei kleineren Extraktionsenergien sind darauf zurückzuführen, dass die Aufnahmefläche des Faradaycups nur 0.1 cm^2 beträgt und das Aufnahmegerät nur Ströme von maximal 200 µA mit einer Nachkommastelle aufnimmt und ausgibt. Dadurch ergeben sich prozentual größere Änderungen bei kleinen Ionenströmen.

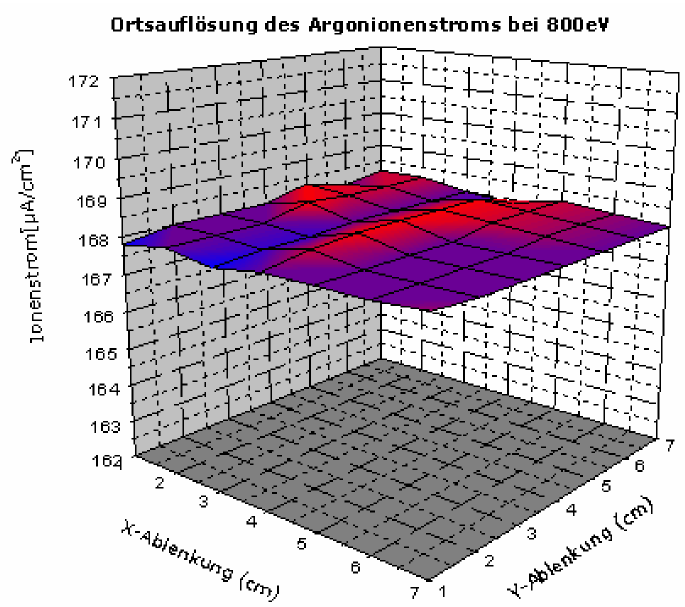


Abb.6.22 Strahlprofil für Ar^+ bei 800eV

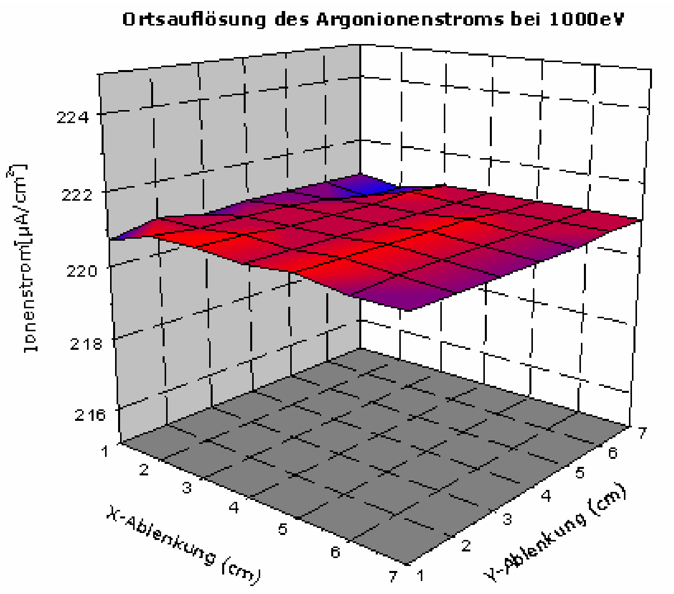


Abb.6.23 Strahlprofil für Ar^+ bei 1000eV

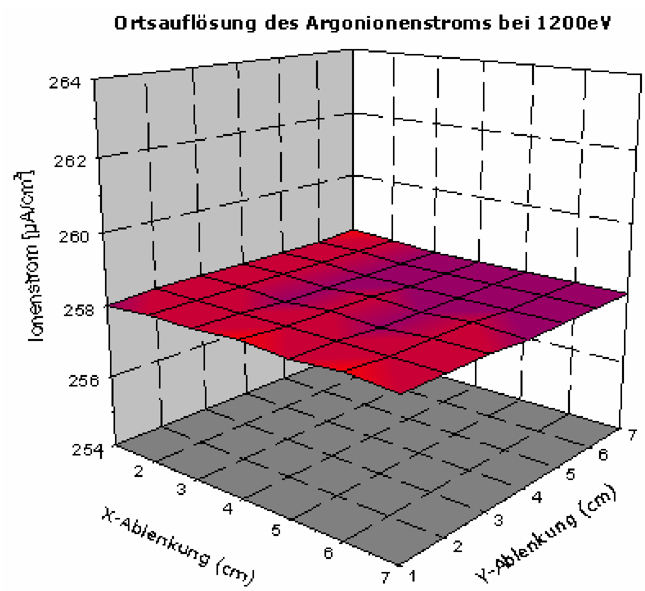


Abb.6.24 Strahlprofil für Ar^+ bei 1200eV

Die Messungen durch den verschiebbaren Farradaycup werden durch die Aufname eines Strahlprofiles auf Tantalblech bei 1200 eV (5 min) bestätigt. Die folgende Abbildung zeigt das gesputterte Strahlprofil:

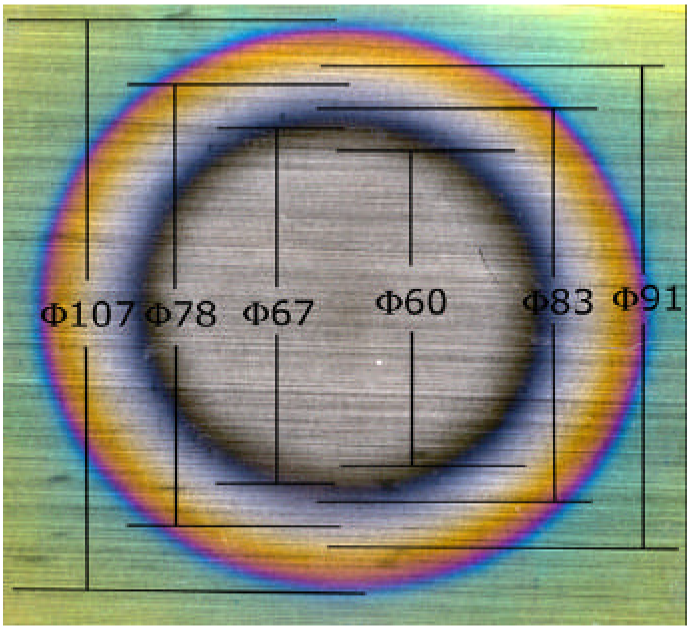


Abb.6.25 Strahlprofil der Ionenquelle MF 40 auf Tantalblech (mm)

Neben dem Profil der Quelle ist die Standzeit bei verschiedenen Energien interessant. Es wurde die Standzeit für Argon bei den Energien 1200 eV, 800 eV, 400 eV und bei 100 eV ermittelt. Hierzu wurde der Ionenstrom zu bestimmten Zeitpunkten bei gleichbleibender Differenz ermittelt. Die Extraktionsparameter wurden während der Aufnahmezeit nicht verändert.

Dabei zeigte sich dass bei den hohen Energien der Ionenstrom bereits nach 120 (1200 eV) bzw. nach 260 Minuten (800 eV) um mehr als 10 % fiel. Bei niedrigen Energien 400eV bzw. 100 eV zeigte sich jedoch eine hohe Standzeit mit einem sehr gleichmäßigen Stromprofil. Allen Profilen gemeinsam ist jedoch der steile Abfall kurz bevor das Filament durchbrennt.

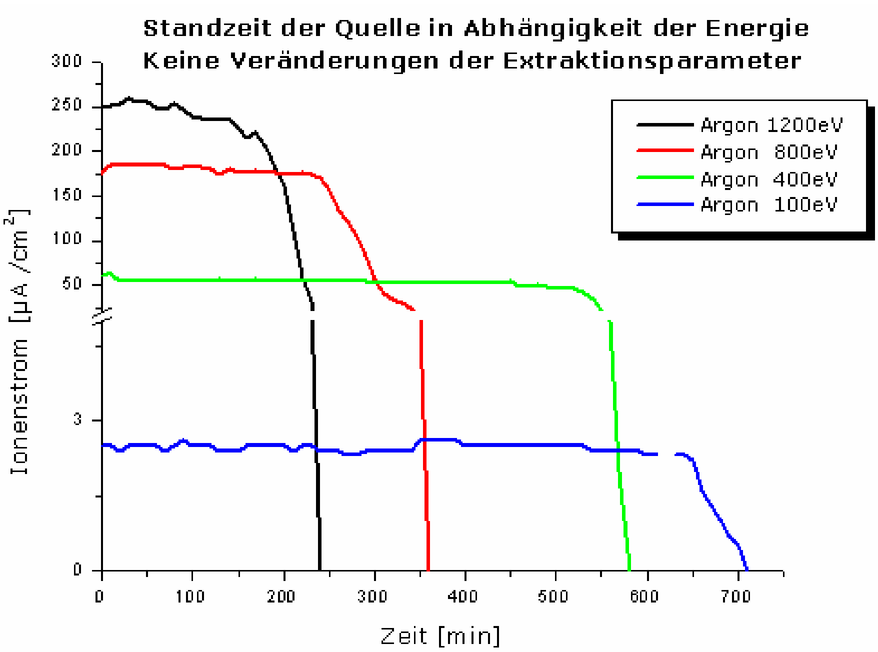


Abb.6.19 Stromstärke in Abhängigkeit der Zeit bei unveränderten Quellenparametern

7. Versuche und Ergebnisse

Ausgangspunkt und Zielsetzung dieser Arbeit ist die Oberflächenmodifikation von Materialien mittels Ionenstrahlen im Hinblick auf µ und Nanostrukturierung. In diesem Zusammenhang wurden zunächst die Parameter für die Bildung von Platinnanoclustern in einer Siliziumdioxidmatrix untersucht. Anschließend wurden orientierende Untersuchungen mit einer massenselektiven Ionenstrahlquelle (RAH 20 der Fa. Jenion) durchgeführt, mit dem Ziel Fragmente organischer Substanzen im Plasma herzustellen und sie auf einem Siliziumwafer abzuscheiden. Von Interesse waren hierbei die unter Nichtgeleichgewichtsbedingungen entstandenen Produkte. Leider war es aus finanziellen Gründen nicht möglich die Ionenquelle zu kaufen. Schließlich wurden Oberflächenmodifikation von Polyethersulfon (PES) im Hinblick auf eine chemische µ-Strukturierung mit den Reaktivgasen Ammoniak und Sauerstoff durchgeführt. Durch die Einbringung reaktiver Gruppen an der Polymeroberfläche können Moleküle an die Polymeroberfläche angekoppelt werden. Hierfür wurde eine Niederenergie Ionenstrahlquelle bis 1000 eV vom Typ der Kaufmanquelle entwickelt.

7.1 Herstellung von Platin Nanoclustern in einer SiO_2 Matrix

Auf einem Titan- bzw. Silizium Wafer -Target wurden zunächst 300 nm SiO_2 mit einem I/A (Ionen / aufgedampften Atomen) von 0,04 aufgebracht und anschließend 50-70 nm SiO_2 und Platin in einem durch den Schwingquarz kontrollierten Verhältnis aus zwei Verdampfern unter Einsatz der Ionenquelle MuCIS (**Mu**lti**C**ups**I**on**S**ource) aufgedampft. Die variable Schichtdicke ist Folge der unterschiedlichen Aufdampfgeschwindigkeit; bei hohen Platin-Aufdampfraten dauerte die Einstellung der Aufdampfrate zwar genauso lange wie bei kleinen, allerdings war die Schicht beim Erreichen der konstanten Aufdampfrate schon deutlich dicker als bei kleinen Aufdampfraten, da die über einen gleichen Zeitpunkt abgeschiedene Menge bei höherer Aufdampfgeschwindigkeit größer ist. Es wurde darauf geachtet, dass die Schichtdicke mit konstantem SiO_2/Platin-Verhältnis mindestens 30 nm beträgt.

Die Parameter wurden nach folgenden Kriterien gewählt:

Bei einer Ionenenergie von 12 keV beträgt die durchschnittliche Argonioneneindringtiefe nach Trimberechnungen ca. 31 nm. Die maximale Ioneneindringtiefe beträgt ca. 60 nm. Man kann somit bei einer kontinuierlichen Bestrahlung während der Beschichtung damit rechnen, dass eine optimale Durchmischung bei den möglichen Betriebsbedingungen der MuCIS-Quelle erfolgt. Desweiteren war damit zu rechnen, dass selbst in der Schlussphase der Beschichtung immer noch eine Durchmischung der SiO_2/Pt-Lage mit dem darunterliegenden SiO_2-Lage erfolgt. Durch den hohen Sputterkoeffizienten von Platin bei dieser Energie (8,3 Atome/ Ion) wurde eine Bildung von Nanoclustern bei hohen Platinaufdampfraten vermutet, da mit großen Verlusten an aufgedampften Platin in Folge von Sputtern zu rechen ist.

Die Ionenenergie von 6 keV wurde aus zwei Gründen gewählt. Die durchschnittliche Argonioneneindringtiefe beträgt nach Trimberechnungen ca. 19 nm. Die maximale Ioneneindringtiefe beträgt ca. 55 nm. Sie ist damit nur unerheblich größer als die Schichtdicke des SiO_2/Pt-Layers.

Der relativ hohe Sputterkoefizient von Platin (5.9 Atome/ Ion) liesen auf ein Verhalten ähnlich dem im Fall von 12keV Argonionenenergie schließen

Bei einer Ionenenergie von 3 keV beträgt die durchschnittliche Argonioneneindringtiefe ca. 12 nm. Auch der kleine Sputterkoeffizient von nur 4.7 Atome/ Ion ließen darauf schließen, dass Cluster im Bereich um ein Siliziumdioxid/Platin-Aufdampfratenverhältnis von 1:1 entstehen sollten.

Die Ionenenergie von 1.5 keV stellt den unteren Betriebswert der MUCIS dar. Die geringe Eindringtiefe der Argonionen (8.3 nm) sowie der kleine Sputterkoeffizient von Platin (3.3 Atome/ Ion) lassen eine Clusterbildung bei einem kleinen Platin/ Siliziumdioxid-Verhältnis vermuten.

Es wurden des weiteren Untersuchungen zum Einfluss des I/A Verhältnisses auf das Clusterverhalten durchgeführt. Hierzu wurde bei 1.5 keV und 6 keV das I/A variiert. Das Problem stellte dabei die hohe Aufdampfrate des Platins bei hohem I/A dar.

Es wurde auch versucht, ob Platincluster durch reines Aufdampfen herstellbar sind. Allerdings war die Haftung der Schicht so gering, das ein zerstörungsfreier Transport zum Untersuchungsort nicht gewährleistet war.

Auch der Versuch, Cluster durch Ionenmischen dünner, vorher aufgedampften Platinschichten 5-15 nm bei 12 keV und 6 keV Implantationsenergie auf Siliziumdioxidschichten herzustellen schlug fehl. In der Regel war selbst nach kurzen Bestrahlungen (50-500 µC) die Schicht nicht mehr identifizierbar. Gründe hierfür wären die geringe Haftung von Platin auf der Siliziumdioxidschicht oder aber das komplette Wegsputtern der Platinschicht.

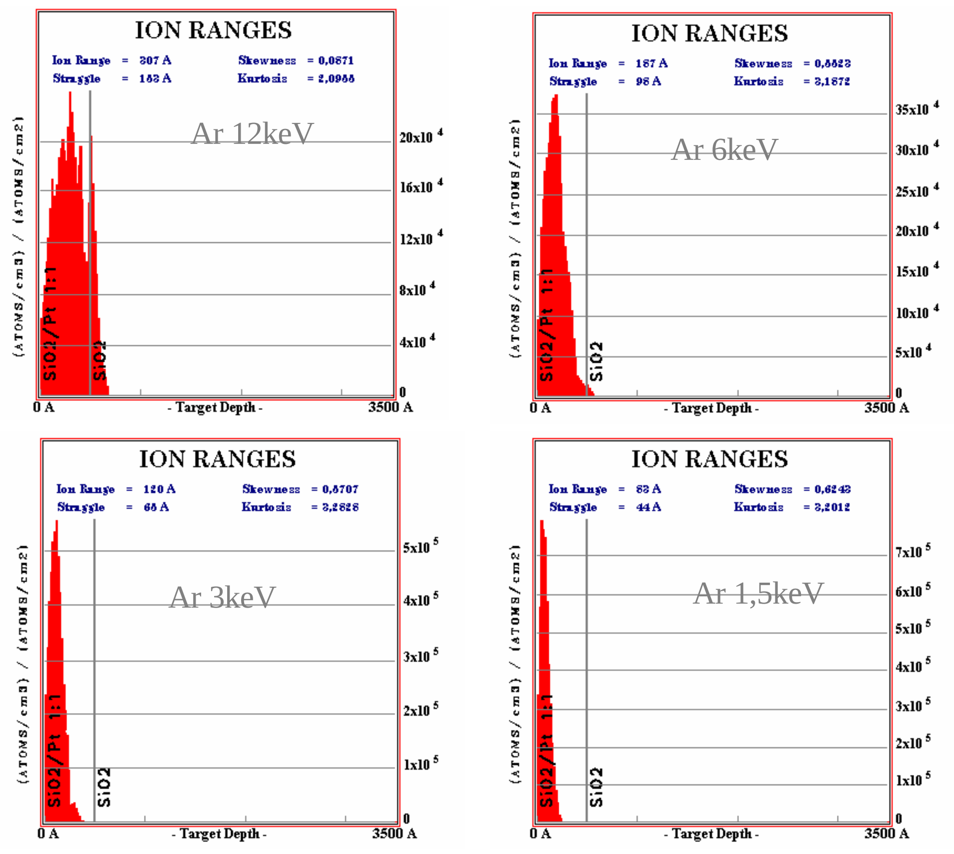


Abb 7.1 Unterschiedliche Eindringtiefen von Argonionen mit 12 keV; 6 keV; 3 keV und 1.5 keV nach den gegebenen Betriebbedingungen. Berechnet mit SRIM 2000 bei einem Einsatz von 10000 Ionen

7.1.1 Herstellung der Schichten

Die Probenherstellung erfolgte in der IBAD Anlage Alligator, die Ionenquelle wurde mit Argon betrieben. Der gesamte Rezipient wurde mit Isopropanol ausgewaschen, um Kohlenstoffeinschlüsse zu minimieren. Die Versuchdurchführung war folgende: Als Vorbehandlung wurden die Titanbleche bzw. der Silizium-Wafer in Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt und in den Alligator eingebaut. Der Schwingquarz, der für das Platin vorgesehen war, wurde mit Blechen gegen das SiO_2 abgeschattet. Vor dem Sputtern wurde die Leistung des Verdampfers für die für das gewünschte I/A nötige Aufdampfrate bzw. im Falle des Platins für das gewünschte Verhältnis ermittelt. Hierbei konnte man auch gut die Funktion der Abschattungen durch die Bleche beobachten. Meldete der Schwingquarz zur Platinbestimmung eine Aufdampfrate von mehr als 0.01 nm/s, wenn nur SiO_2 verdampft wurde, wurde der Versuch abgebrochen und die Abschirmbleche neu justiert. Zur Entfernung der Oberflächenbelegung wurde mit 8000 µC vorgesputtert. Die folgenden Abbildungen zeigen deutlich den Reinigungseffekt bei der Behandlung der Oberfläche.

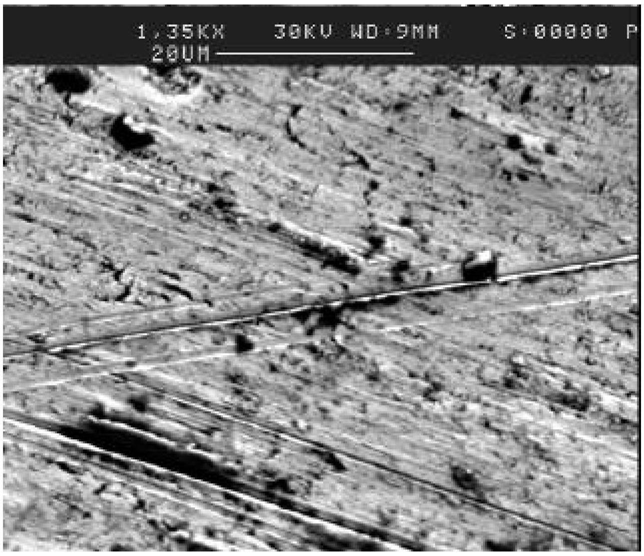


Abb 7.2 Unbehandelte Titan-blechoberfläche

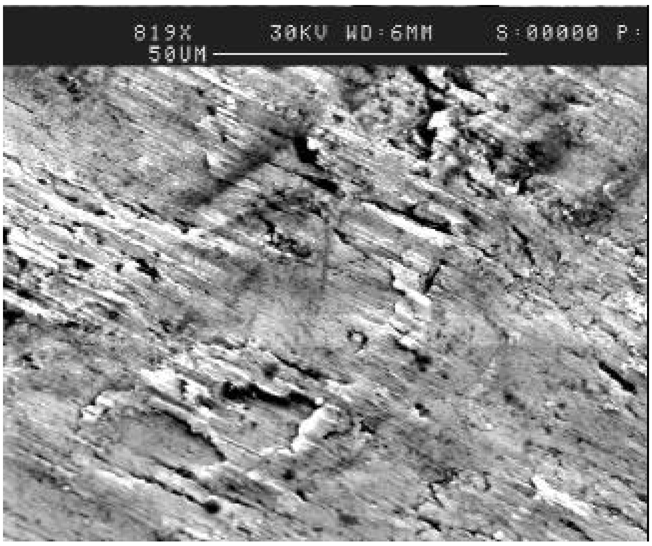


Abb 7.3 Mit 8000µC bei 12keV Ar gesputterte Titanblechober-fläche

Nach Erreichen der 8000 µC wurde die Quelle bei geschlossenem Shutter auf die gewünschte Energie eingestellt. Nachdem die Quelle stabil lief, wurde, ebenfalls bei geschlossenem Shutter, über die Schwingquarzsteuerung die Leistung des 6 kW-Verdampfers auf den zuvor ermittelten Wert manuell eingestellt, anschließend der Shutter geöffnet sowie die Verdampferregelung aktiviert. Dadurch war ein Aufdampfen mit dem gewünschten I/A von Beginn an möglich. Als Verdampfermaterial diente HSQ-Quarzglas der Firma Heraeus mit einer Reinheit von über 99,99 %. Kurz vor Erreichen der 300 nm SiO_2-Schichtdicke wurde die Leistung des 2 kW-Verdampfers auf 2 % seiner Maximalleistung gestellt, um das Tiegelgut zu erwärmen. Bei Erreichen der 300 nm-Marke wurde die Steuerung des 6 kW-Verdampfers auf die zuletzt angezeigte Leistung manuell festgelegt und der 2 kW-Verdampfer auf den zuvor ermittelten Leistungswert manuell hochgeregelt. Sobald der Platin-Schwingquarz die gewünschte Aufdampfrate zeigte, wurde der 6kW-Verdampfer so geregelt, dass die zu diesem Zeitpunkt angezeigte Aufdampfrate konstant blieb. Nach dem Aufdampfen von ca. 30 nm mit konstantem SiO_2/Platin-Verhältnis wurden beide Verdampfer gleichzeitig ausgeschaltet und die Probe möglichst schnell aus dem Ionenstrahl gedreht.

Die so hergestellten Schichten wurden teilweise thermisch nachbehandelt. Sie wurden hierzu in einem auf 10^{-1} mbar evakuierten und zuvor zweimal mit Argon belüfteten Trockenschrank entweder 1h bei 250°C oder 1h bei 400°C oder 4h bei 400°C ausgeheilt.

7.1.2 Variation der Energie und der Aufdampfrate

Voruntersuchungen[45] hatten gezeigt, dass eine optimal geschlossene SiO_2 Schicht bei einem I/A von 0.04 hergestellt werden kann. Unter Beibehaltung dieses I/A wurden folgende Energien und Aufdampfraten variiert.

Es wurden folgende Schichten hergestellt

Energie	SiO_2 / Pt Verhältnis					
12,0keV	1:16	1:8	1:4	1:2	1:1	2:1	4:1
6,0keV	1:16	1:8	1:4	1:2	1:1	2:1	4:1
3,0keV	1:8	1:4	1:2	1:1	2:1	4:1	8:1
1,5keV	1:4	1:2	1:1	2:1	4:1	8:1	16:1

Tabelle 7.1 Hergestellte Schichten bei Variation der Ionenenergie und des SiO_2 / Pt- Verhältnisses

Es muss deutlich darauf hingewiesen werden, dass sich die Schwingquarze beim Alligator zwar innerhalb des Ionenstrahls befinden, dass aber mehr Platin im Fall von reinem Platin weggesputtert wird, als dies für das System Platin/SiO_2 der Fall ist. Auf dem Silberschwingquarz, der grundlegend für die Messung war, wurde aufgrund der Abschattung nur Platin abgeschieden, so dass die tatsächliche Zerstäubung und somit das tatsächliche SiO_2/Platin-Verhältnis kleiner als das angezeigte Verhältnis war. Ein Teil der hergestellten Proben wurden thermisch bei 250°C bzw. bei 400°C 1 h bzw. 4 h ausgeheilt.

7.1.2.1 Ergebnisse der REM Untersuchung

Zunächst muss die außerordentliche Farbenvielfalt der hergestellten Proben erwähnt werden. Von silbrigglänzend über Purpur bis hin zu Matttürkis wurden alle Farbnuancen erzielt (siehe Abbildung 7.4). In der Literatur wurde für viele Clustersysteme eine Farbe beobachtet. Wie sich später zeigte, konnten Nanocluster nur nachgewiesen werden, wenn das Material silbrig glänzte. Die folgenden Abbildungen zeigen die Farbvielfalt der hergestellten Schichten.

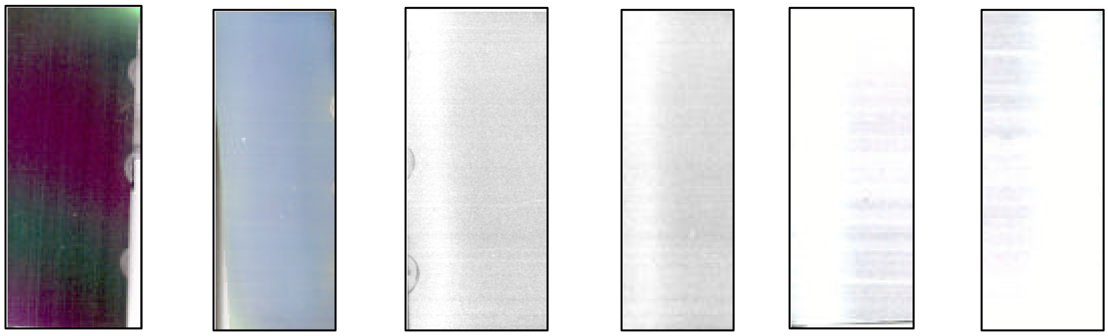


Abb. 7.4 Farbschattierungen der Proben bei 1.5 keV.

Das oben angeführte Beispiel zeigt die mit 1.5 keV hergestellten Schichten mit einem SiO_2/Pt Verhältnis von 1:16 ; 1:8 ; 1:4 ; 1:2 ; 1:1 und 2:1. Bei den letzten Proben war die Oberfläche komplett glänzend, so dass die Lichtreflexion des Scanners die Proben weiß aussehen ließ.

Die Frage, ob es sich um Nanocluster handelt, wird zum einen durch die Größe bestimmt (> 500 nm Durchmesser kann nicht mehr von Nanocluster gesprochen werden), zum anderen bedingt die Nachweisgrenze des REM die minimale Größe. Sie betrug in diesem Fall gerätebedingt 10 nm. Die folgende Tabelle zeigt, unter welchen Bedingungen Platin-Nanocluster zu beobachten waren, wobei es sich bei den in Klammern gesetzten Werten nicht mehr um Cluster, sondern um die im folgenden beschriebenen Nadeln handelt:

Energie	***SiO_2/Platin Verhältnis laut Schwingquarz***			
	ohne thermisches Ausheilen	***1h bei 250°C***	***1h bei 400°C***	***4h bei 400°C***
12.0keV	1:16	1:16 ; 1:8	1:16 ; 1:8	(1:16); (1:8)
6.0keV	1:16 ; 1:8	(1:16) ; 1:8; 1:4	(1:16); (1:8); 1:4	(1:16); (1:8); (1:4)
3.0keV	1:8; 1:4; 1:2	1:8; 1:4; 1:2	(1:8) ; 1:4 ; 1:2 ; 1:1	(1:8); (1:4); 1:2 ; 1:1
1.5keV	1:4; 1:2 ; 1:1	1:4; 1:2 ; 1:1	(1:4); 1:2 ; 1:1; 2:1	(1:4); (1:2); 1:1; 2:1

Tab.7.2 Bedingungen unter denen Platin-Nanocluster zu beobachten waren. Die in Klammern gesetzten Werte beschreiben keine Cluster, sondern Nadeln

Nanocluster treten aufgrund des hohen Sputterkoeffizienten von Platin und der dadurch bedingten niedrigeren Platinkonzentration nur bei hohen SiO_2/Platin-Verhältnissen (>1:1) auf oder aber bei niedrigen Energien. Die folgende Abbildung zeigt eine thermisch unbehandelte Probe mit einem SiO_2/Platin-Verhältnis 1:1 bei 1.5 keV Ionenenergie.



Abb. 7.5 SiO_2/Platin-Verhältnis 1:1 bei 1.5 keV Ionenenergie

Die Clustergröße ist hier mit unter 100 nm am niedrigsten. Heilt man diese Proben thermisch aus, so werden die Cluster bei niedrigen Temperaturen größer (ca. 150-300 nm), um dann bei 400°C zu Nadeln zusammenzuwachsen. Allerdings sind nach nur einer Stunde Ausheilung bei 400°C noch Nanocluster unter den relativ großen Nadeln (600 – 1500 nm) zu beobachten. Nach 4 Stunden thermischer Ausheilung bei 400°C sind jedoch keine Cluster mehr zu beobachten, vielmehr ist die gesamte Oberfläche mit einem dichten Nadelwerk bedeckt. Die beiden folgenden REM-Aufnahmen zeigen die beschriebenen Prozesse.

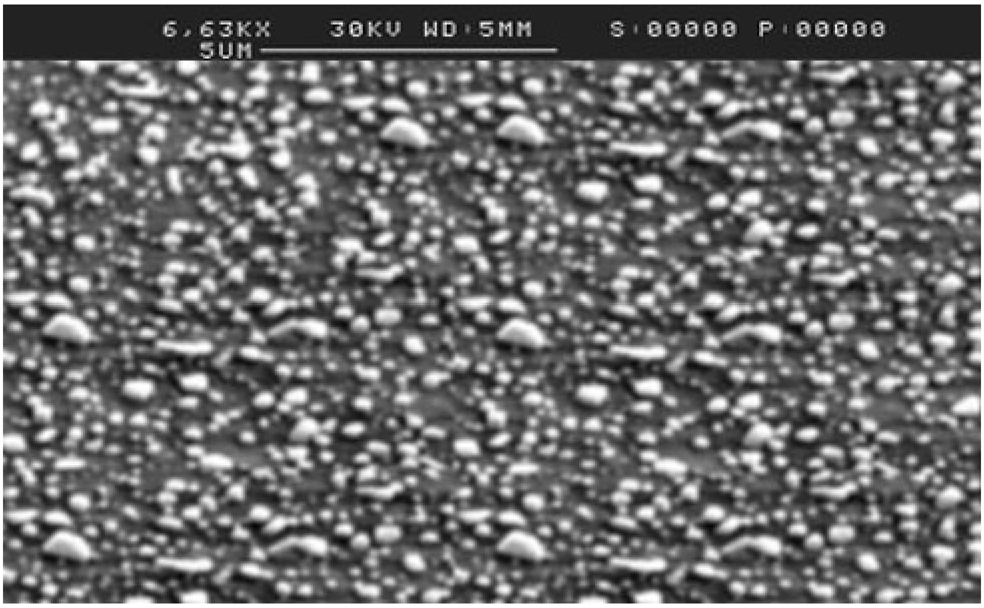


Abb. 7.6 SiO_2/Platin-Verhältnis 1:1 bei 1.5 kV Ionenenergie, 1 h bei 250°C ausgeheilt

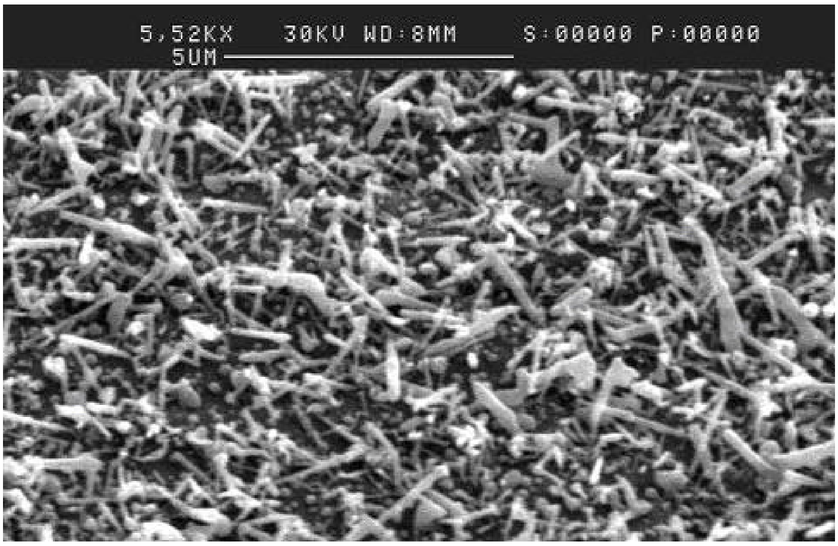


Abb. 7.7 SiO_2/Platin-Verhältnis 1:1 bei 1.5 kV Ionenenergie, 1 h bei 400°C ausgeheilt

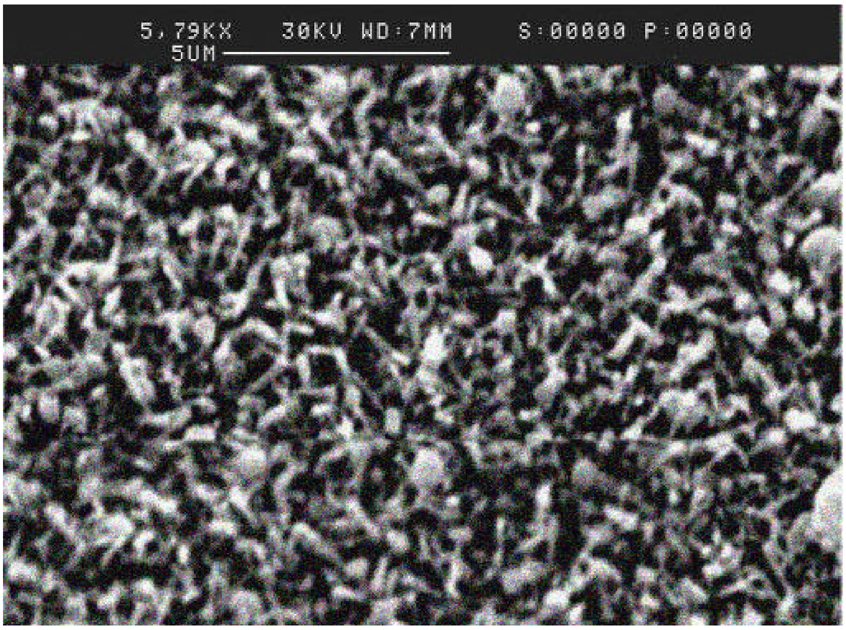


Abb. 7.8 SiO_2/Platin-Verhältnis 1:1 bei 1.5 kV Ionenenergie, 4 h bei 400°C ausgeheilt

Cluster entstehen bei höheren Energien und einem SiO_2/Pt Verhältnis von 1:1 (6 keV und 12 keV) nur bei Ausheilung ab 400°C ebenso tritt die Nadelbildung in der Regel erst bei vierstündigem Ausheilen auf. In den nun folgenden Abbildungen (Abb. 7.9; Abb. 7.10, Abb. 7.11) kann der Ausheilungsprozeß für die Probe SiO_2/Platin-Verhältnis 4:1 bei 3 kV Ionenenergie besonders gut beobachtet werden. Zunächst bilden sich bei 250°C an Stufen im Material Platin-Cluster von 100 bis 300 nm Größe. Bei 400°C Temperatur sind bei der zuvor bei 250°C ausgeheilten Probe bereits deutlich mehr und vor allem größere Clustern (300 nm bis 2 µm)zu beobachten, die dann nach vier Stunden Tempern bei 400°C zu Nadeln transmutieren.



Abb. 7.9 SiO_2/Platin-Verhältnis 4:1 bei 3 kV Ionenenergie 1 h bei 250°C ausgeheilt

Eine Erklärung für dieses Verhalten wäre folgende: Bei einer Temperatur von 250°C wird das Platin zweidimensional mobilisiert, d.h. man beobachtet zwar die Bildung von Clustern, es wandert aber fast kein Platin aus oberflächennahen Schichten an die Oberfläche des Substrates. Dies geschieht erst bei einer Temperatur von 400°C, was zur Bildung der deutlich größeren Cluster führt.

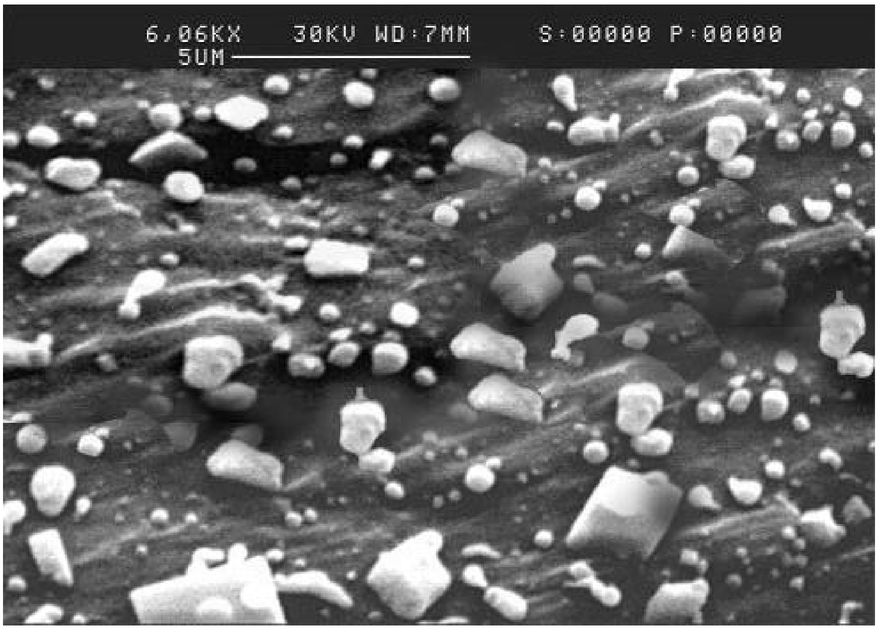


Abb. 7.10 SiO_2/Platin-Verhältnis 4:1 bei 3kV Ionenenergie, 1 h bei 400°C ausgeheilt

Es ist deutlich zu erkennen, dass im Gegensatz zu der bei 250°C ausgeheilten Probe die Cluster zum einen dichter sind und zum anderen die Clustergröße von unter 100 nm bis hin zu 1000 nm variiert.

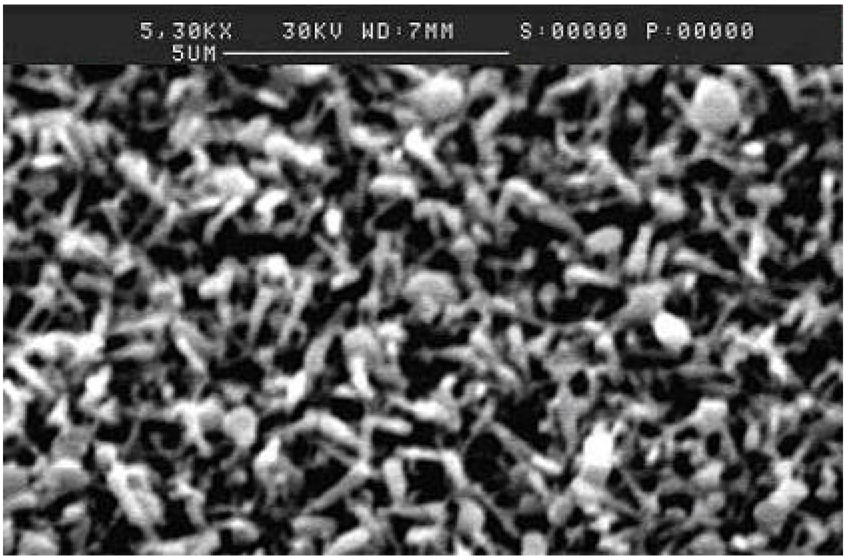


Abb. 7.11 SiO_2/Platin-Verhältnis 4:1 bei 3 kV Ionenenergie, 4 h bei 400°C ausgeheilt

Im Gegensatz zu den in den beiden vorangegangenen Abbildungen gezeigten Fällen kann für Abb. 7.11 von einer Clusterbildung nicht mehr die Rede sein. Die gesamte Oberfläche ist von dichten Nadeln unterschiedlichster Größe bedeckt.

7.1.2.2 Ergebnisse der Auger-Untersuchung

Auger-Spektren geben ein relativ genaues Bild der Oberflächenzusammensetzung einer Probe wieder. Mit Hilfe fokussierter Elektronenstrahlen kann die Elementzusammensetzung lateral mit einer Ortsauflösung von bis zu 100 nm bestimmt werden. Informationen über die Elementzusammensetzung in der Tiefe einer Probe erhält man, wenn die Probe durch Ionenätzen abgetragen wird, wobei nach jedem Ätzschritt ein Auger-Spektrum aufgenommen wird. Da dieses Verfahren sehr aufwendig und zeitintensiv ist, und das Gerät nur im begrenzten Umfang zu nutzen war, wurden Tiefenprofile nur von wenigen, charakteristischen Proben aufgenommen.

7.1.2.2.1 Ergebnisse der Oberflächen-Auger-Untersuchung

Von folgenden Proben wurde ein Oberflächenprofil mit einer Zerstäubung bis zu 600 µC aufgenommen. Voruntersuchungen zeigten dass sich eine wesentliche Veränderung der Zusammensetzung der Schicht nur bis zu 500 µC Zerstäubung hin abspielten. Eine Zerstäubung mit 600 µC erfolgte um eine eventuelle Änderung in der Schichtzusammensetzung zu beobachten.

Energie	*SiO_2/Platin-Verhältnis*	*Ausgeheilt bei*	*Cluster*	*Clustergröße*
1.5 keV	1:2	Nicht ausgeheilt	Ja	≈100 nm
1.5 keV	1:1	Nicht ausgeheilt	Ja	50-100 nm
1.5 keV	1:2	250°C, 1h	Ja	200-300 nm
1.5 keV	1:1	250°C, 1h	Ja	200 nm
1.5 keV	1:2	400°C, 1h	Nadelbildung	
1.5 keV	1:1	400°C, 1h	Nadelbildung	
1.5 keV	1:2	400°C, 4h	Nadelbildung	
1.5 keV	1:1	400°C, 4h	Nadelbildung	
3.0 keV	4:1	Nicht ausgeheilt	Nein	
3.0 keV	1:2	Nicht ausgeheilt	Ja selten	50-100 nm
3.0 keV	4:1	250°C, 1h	Nein	
3,0 keV	1:2	250°C, 1h	Ja	≈200 nm
3.0 keV	4:1	400°C, 1h	Nein	
3.0 keV	1:2	400°C, 1h	Ja	250-300 nm
3.0 keV	4:1	400°C, 4h	Nein	
3.0 keV	1:2	400°C, 4h	Nadelbildung	300 nm
6.0 keV	1:8	nicht ausgeheilt	Ja	≈100 nm
6.0 keV	1:4	nicht ausgeheilt	Ja	50-100 nm
6.0 keV	1:1	nicht ausgeheilt	Nein	
6.0 keV	1:8	250°C, 1h	Nein	250 nm
6.0 keV	1:4	250°C, 1h	Ja	≈200 nm
6.0 keV	1:1	250°C, 1h	Nein	
6.0 keV	1:8	400°C, 1h	Nadelbildung	
6.0 keV	1:4	400°C, 1h	Ja	200-300 nm
6.0 keV	1:1	400°C, 1h	Selten	≈100 nm
6.0 keV	1:8	400°C, 4h	Nadelbildung	
6.0 keV	1:4	400°C, 4h	Nadelbildung	
6.0 keV	1:1	400°C, 4h	Ja	≈200 nm
12.0 keV	1:8	nicht ausgeheilt	Ja selten	≈100 nm
12.0 keV	1:4	nicht ausgeheilt	Nein	
12.0 keV	1:1	nicht ausgeheilt	Nein	
12.0 keV	2:1	nicht ausgeheilt	Nein	
12.0 keV	1:8	250°C 1h	Nein	
12.0 keV	1:4	250°C 1h	Nein	
12.0 keV	1:1	250°C 1h	Nein	
12.0 keV	2:1	250°C 1h	Nein	
12.0 keV	1:8	400°C 1h	Ja	100 nm
12.0 keV	1:4	400°C 1h	Nein	
12.0 keV	1:1	400°C 1h	Nein	
12.0 keV	2:1	400°C 1h	Nein	
12.0 keV	1:8	400°C 4h	Nadelbildung	
12.0 keV	1:4	400°C 4h	Nein	
12.0 keV	1:1	400°C 4h	Nein	
12.0 keV	2:1	400°C 4h	Nein	

Tabelle 7.3 Übersicht der Proben mit Angabe ob eine Clusterbildung erfolgte und Angabe der Clustergröße

Im Folgenden soll die Auswertung der Untersuchungsergebnisse am Beispiel der Probe 1.5 keV SiO_2/Pt-Verhältnis von 1:1, nicht ausgeheilt; bei 250°C 1 h ausgeheilt und bei 400°C 1 h bzw. 4 h ausgeheilt aufgezeigt werden:

Sputterladung [µC]	***Si [Atom%]***	***O[Atom%]***	***Pt[Atom%]***	***Verhältnis Si/O***	***Verhältnis Si/Platin***
nicht ausgeheilt					
0	30.6	62.5	6.9	0.49	4.4
100	28.5	57.3	14.2	0.50	2.0
200	26.4	58	15.6	0.46	1.7
400	21.9	49.2	28.9	0.45	0.8
500	20.3	46.2	33.5	0.44	0.6
600	20.5	44.8	34.7	0.46	0.6
1h bei 250°C					
0	31.7	66.1	2.2	0.48	14.4
100	29.5	62	8.5	0.48	3.5
200	27.6	60.3	12.1	0.46	2.3
400	28.6	60.2	11.2	0.48	2.6
500	27.3	62.5	10.2	0.44	2.7
600	28.3	63.4	8.3	0.45	3.4
1h bei 400°C					
0	29.3	60.2	10.5	0.49	2.8
100	27.6	58.6	13.8	0.47	2.0
200	28.4	59.3	12.3	0.48	2.3
400	23.2	48.7	28.1	0.48	0.8
500	27.9	58.3	13.8	0.48	2.0
600	25.2	53.6	21.2	0.47	1.2
4h bei 400°C					
0	32	66	2	0.48	16.0
100	28.5	64.2	7.3	0.44	3.9
200	26.5	58.7	14.8	0.45	1.8
400	25.6	55.9	18.5	0.46	1.4
500	29.3	61.3	9.4	0.48	3.1
600	27.4	59.7	12.9	0.46	2.1

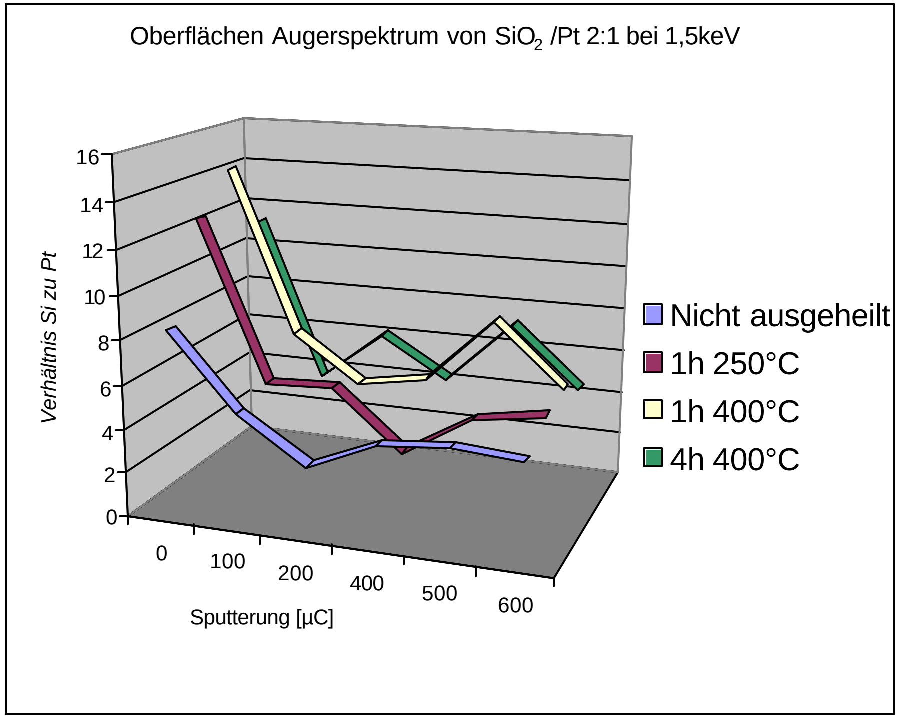
Tabelle 7.4 Auswertung der Augeruntersuchung für 1.5 keV SiO_2/Pt-Verhältnis von 1:1, nicht ausgeheilt; bei 250°C 1 h ausgeheilt und bei 400°C 1 h bzw. 4 h ausgeheilt

Im Folgenden werden die einzelnen Proben nur noch in ihrem Verhältnis Silizium zu Sauerstoff und Silizium zu Platin dargestellt (Tab.7.5 bis 7.8 sowie Abb. 7.12 bis 7.22). Wie sich zeigte, blieb das Verhältnis von Silizium zu Sauerstoff stets im Bereich von 1 zu 2. Das Verhältnis Platin zu Silizium blieb stets unter dem theoretisch eingestellten, was wohl v.a. darauf zurückzuführen war, dass der Schwingquarz zur Einstellung der Paltinaufdampfrate nicht vom Ionenstrahl getroffen wurde und der Sputterkoeffizient somit nicht berücksichtigt werden konnte (siehe Kap.7.1.1).

Sputterladung [µC]	1.5 keV theoretisch SiO_2/ Pt 2:1 Verhältnis Silizium zu Sauerstoff				1.5 keV theoretisch SiO_2/ Pt 2:1 Verhältnis Silizium zu Platin			
	Nicht ausgeheilt	1h 250°C	1h 400°C	4h 400°C	Nicht ausgeheilt	1h 250°C	1h 400°C	4h 400°C
0	0.51	0.47	0.48	0.48	8.3	12.6	14.3	11.3
100	0.49	0.45	0.55	0.46	4.9	5.3	6.8	3.8
200	0.54	0.50	0.56	0.47	2.9	5.5	4.7	6.2
400	0.55	0.51	0.57	0.46	4.2	2.8	5.2	4.3
500	0.50	0.49	0.46	0.50	4.5	4.7	8.3	7.3
600	0.47	0.49	0.49	0.48	4.3	5.2	5.5	4.5
Sputterladung [µC]	**1.5 keV theoretisch SiO_2/ Pt 1:1 Verhältnis Silizium zu Sauerstoff**				**1.5 keV theoretisch SiO_2/ Pt 1:1 Verhältnis Silizium zu Platin**			
	Nicht ausgeheilt	**1h 250°C**	**1h 400°C**	**4h 400°C**	**Nicht ausgeheilt**	**1h 250°C**	**1h 400°C**	**4h 400°C**
0	0.49	0.48	0.49	0.48	4.4	14.4	2.8	16.0
100	0.50	0.48	0.47	0.44	2.0	3.5	2.0	3.9
200	0.46	0.46	0.48	0.45	1.7	2.3	2.3	1.8
400	0.45	0.48	0.48	0.46	0.8	2.6	0.8	1.4
500	0.44	0.44	0.48	0.48	0.6	2.7	2.0	3.1
600	0.46	0.45	0.47	0.46	0.6	3.4	1.2	2.1

Tabelle 7.5 Auswertung der Augeruntersuchung für 1.5 keV SiO_2/Pt-Verhältnis von 2:1 und 1:1, nicht ausgeheilt; bei 250°C 1 h ausgeheilt und bei 400°C 1 h bzw. 4 h ausgeheilt

Die graphische Darstellung des gemessenen Silizium Platin Verhältnisses stellt die Zusammenhänge anschaulicher dar:



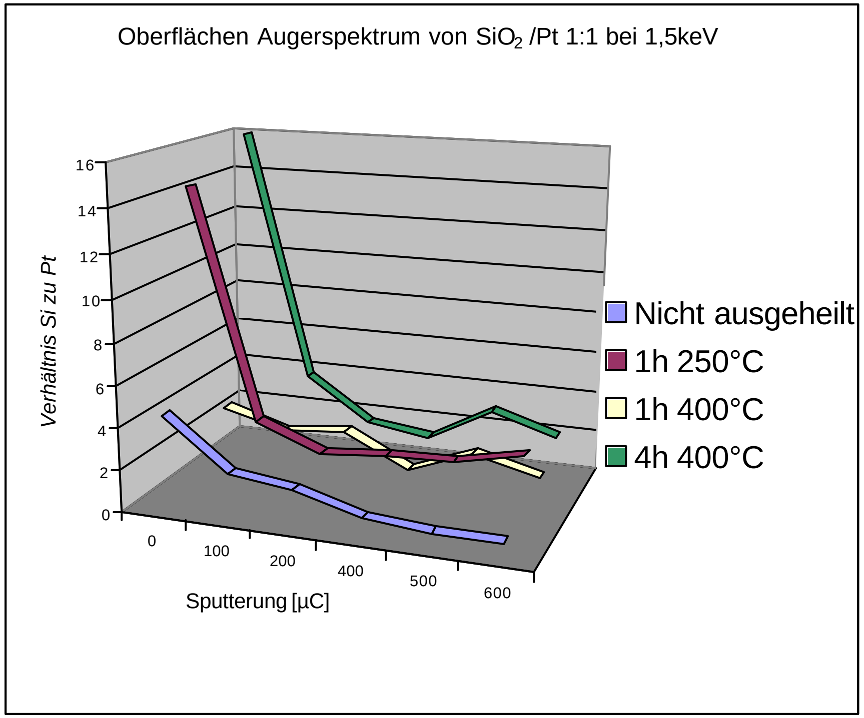


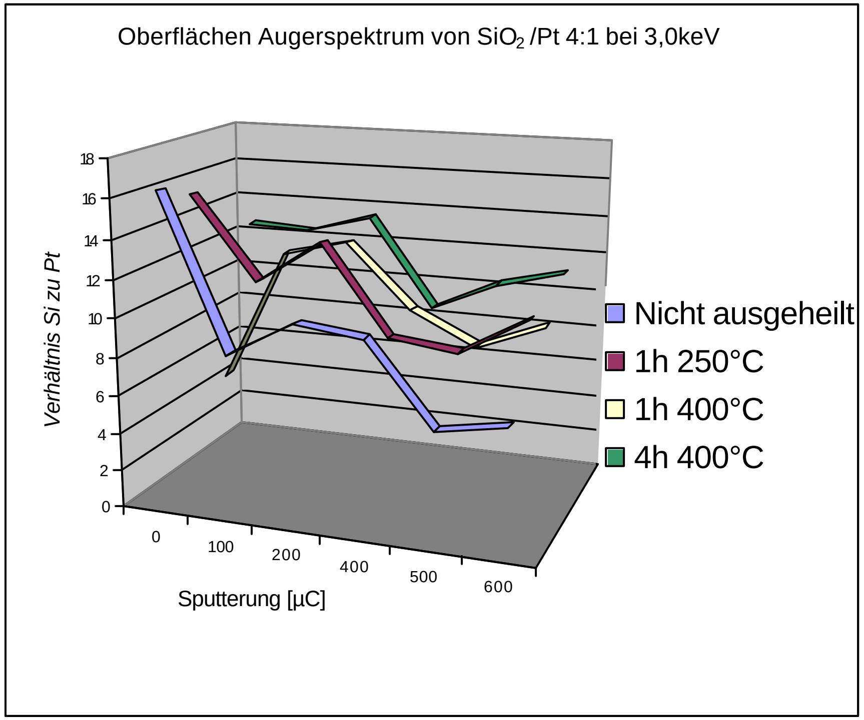
Abb. 7.12 SiO_2/Platin-Verhältnis 2:1 bei 1,5 keV Ionenenergie

Abb. 7.13 SiO_2/Platin-Verhältnis 1:1 bei 1,5 keV Ionenenergie

Das Silizium/Platin-Verhältnis ist an der Oberfläche sehr groß. Nach einer Sputterung mit 100 µC sinkt das Verhältnis auf einen durchschnittlichen Wert. Man erkennt auch, dass das tatsächliche Verhältnis von Platin zu SiO_2 in etwa halb so groß wie das laut Schwingquarzen eingestellte Verhältnis ist. Wie bereits anfangs erwähnt, wird das auf die Abschattung des Schwingquarzes gegenüber dem Ionenstrahl zurückgeführt (siehe Kap.7.1.1).

Sputterladung [µC]	***3.0 keV theoretisch SiO_2 / Pt 4:1 Verhältnis Silizium zu Sauerstoff***				***3.0 keV theoretisch SiO_2 / Pt 4:1 Verhältnis Silizium zu Platin***			
	Nicht ausgeheilt	***1h 250°C***	***1h 400°C***	***4h 400°C***	***Nicht ausgeheilt***	***1h 250°C***	***1h 400°C***	***4h 400°C***
0	0.52	0.49	0.45	0.49	16.3	15.5	4.8	12.7
100	0.51	0.46	0.48	0.47	8.3	11.2	11.9	12.5
200	0.46	0.48	0.52	0.51	10.2	13.5	12.8	13.5
400	0.47	0.55	0.49	0.43	9.8	8.9	9.5	8.7
500	0.47	0.51	0.51	049	5.6	8.5	7.8	10.3
600	0.52	0.50	0.53	0.45	6.2	10.5	9.2	11.2
Sputterladung [µC]	***3.0 keV theoretisch SiO_2 / Pt 1:2 Verhältnis Silizium zu Sauerstoff***				***3.0 keV theoretisch SiO_2 / Pt 1:2 Verhältnis Silizium zu Platin***			
	Nicht ausgeheilt	***1h 250°C***	***1h 400°C***	***4h 400°C***	***Nicht ausgeheilt***	***1h 250°C***	***1h 400°C***	***4h 400°C***
0	0.52	0.53	0.47	0.49	6.3	7.9	3.3	5.4
100	0.56	0.60	0.49	0.47	0.9	1.5	1.7	1.3
200	0.47	0.58	0.51	0.49	1.2	2.3	1.5	2.2
400	0.48	0.44	0.46	0.48	0.8	1.8	2.3	1.2
500	0.45	0.47	0.46	0.50	1.5	1.9	2.8	0.9
600	0.47	0.49	0.47	0.51	1.3	1.8	0.9	1.6

Tabelle 7.6 Auswertung der Augeruntersuchung für 3 keV SiO_2/Pt-Verhältnis von 4:1 und 1:2, nicht ausgeheilt; bei 250°C 1 h ausgeheilt und bei 400°C 1 h bzw. 4 h ausgeheilt



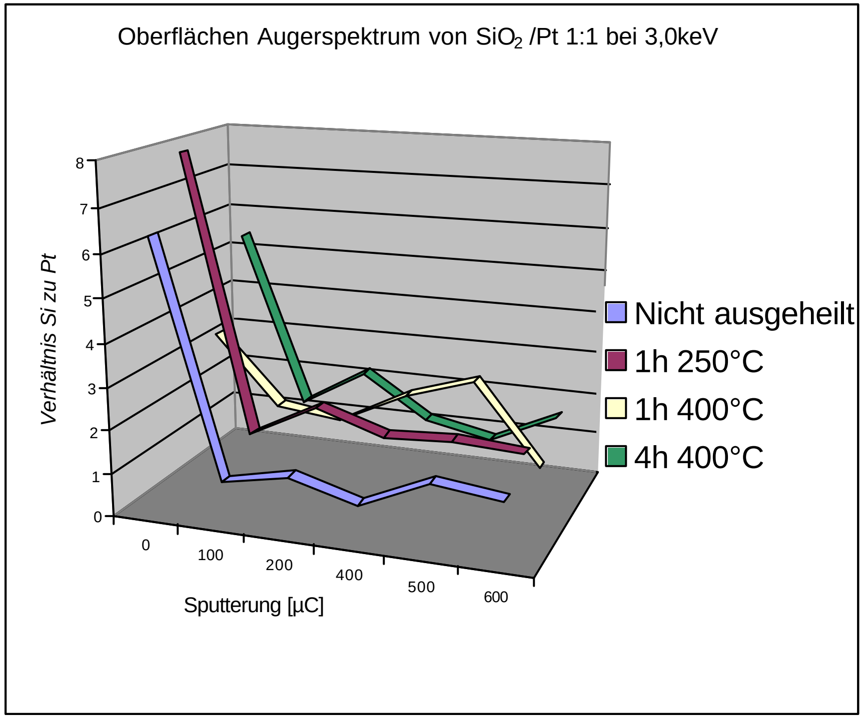


Abb. 7.14 SiO_2/Platin-Verhältnis 4:1 bei 3 keV Ionenenergie

Abb. 7.15 SiO_2/Platin-Verhältnis 1:1 bei 3 keV Ionenenergie

Das Silizium zu Platin Verhältnis an der Oberfläche der Probe mit einem theoretischen Silizium Platin Verhältnis von 1 zu 1 ist erneut deutlich größer als das laut Schwingquarz eingestellte Verhältnis. Nach einer Zerstäubung mit 100 µC sinkt das Verhältnis auf einen durchschnittlichen Wert. Im Gegensatz hierzu ist die Oberflächenzusammensetzung der Probe mit einem theoretischen Silizium Platin Verhältnis von 4 zu 1 nur unbedeutend größer als das laut Schwingquarz eingestellte Verhältnis. Auch in diesen beiden Fällen gilt dass das tatsächliche Verhältnis von Platin zu SiO_2 in etwa halb so groß wie das laut Schwingquarzen eingestellte Verhältnis ist.

Sputterladung [µC]	***6.0 keV theoretisch SiO_2 / Pt 1:8 Verhältnis Silizium zu Sauerstoff***				***6.0 keV theoretisch SiO_2 / Pt 1:8 Verhältnis Silizium zu Platin***			
	Nicht ausgeheilt	***1h 250°C***	***1h 400°C***	***4h 400°C***	***Nicht ausgeheilt***	***1h 250°C***	***1h 400°C***	***4h 400°C***
0	0.43	0.46	0.44	0.48	2.9	2.8	1.9	4.6
100	0.48	0.43	0.49	0.51	0.5	0.8	0.9	0.5
200	0.52	0.52	0.51	0.55	0.6	0.5	0.5	0.9
400	0.49	0.51	0.52	0.46	0.8	0.3	0.7	0.6
500	0.53	0.46	0.46	0.43	0.9	0.9	0.6	0.9
600	0.48	0.48	0.49	0.49	1.2	0.6	0.9	0.5
Sputterladung [µC]	***6.0 keV theoretisch SiO_2 / Pt 1:4 Verhältnis Silizium zu Sauerstoff***				***6.0 keV theoretisch SiO_2 / Pt 1:4 Verhältnis Silizium zu Platin***			
	Nicht ausgeheilt	***1h 250°C***	***1h 400°C***	***4h 400°C***	***Nicht ausgeheilt***	***1h 250°C***	***1h 400°C***	***4h 400°C***
0	0.51	0.55	0.57	0.52	4.2	2.9	3.8	1.9
100	0.52	0.49	0.42	0.53	1.2	1.9	1.5	1.2
200	0.49	0.46	0.49	0.51	1.8	1.3	1.8	1.9
400	0.45	0.47	0.46	0.46	1.6	1.1	1.3	1.4
500	0.48	0.48	0.52	0.48	1.3	0.7	1.4	1.2
600	0.42	0.49	0.49	0.46	1.1	1.9	1.6	1.1
Sputterladung [µC]	***6.0 keV theoretisch SiO_2/ Pt 1:1 Verhältnis Silizium zu Sauerstoff***				***6.0 keV theoretisch SiO_2/ Pt 1:1 Verhältnis Silizium zu Platin***			
	Nicht ausgeheilt	***1h 250°C***	***1h 400°C***	***4h 400°C***	***Nicht ausgeheilt***	***1h 250°C***	***1h 400°C***	***4h 400°C***
0	0.56	0.49	0.49	0.45	17.3	20.5	22.4	19.2
100	0.47	0.46	0.56	0.46	4.7	5.3	4.9	4.8
200	0.42	0.48	0.43	0.51	4.8	4.9	4.4	4.5
400	0.43	0.47	0.46	0.51	5.2	4.4	4.2	3.9
500	0.49	0.46	0.53	0.48	5.1	4.6	4.2	3.5
600	0.48	0.53	0.46	0.49	4.9	5.8	4.4	3.3

Tabelle 7.7 Auswertung der Augeruntersuchung für 6 keV SiO_2/Pt-Verhältnis von 1:8, 1:4 und 1:1, nicht ausgeheilt; bei 250°C 1 h ausgeheilt und bei 400°C 1 h bzw. 4 h ausgeheilt

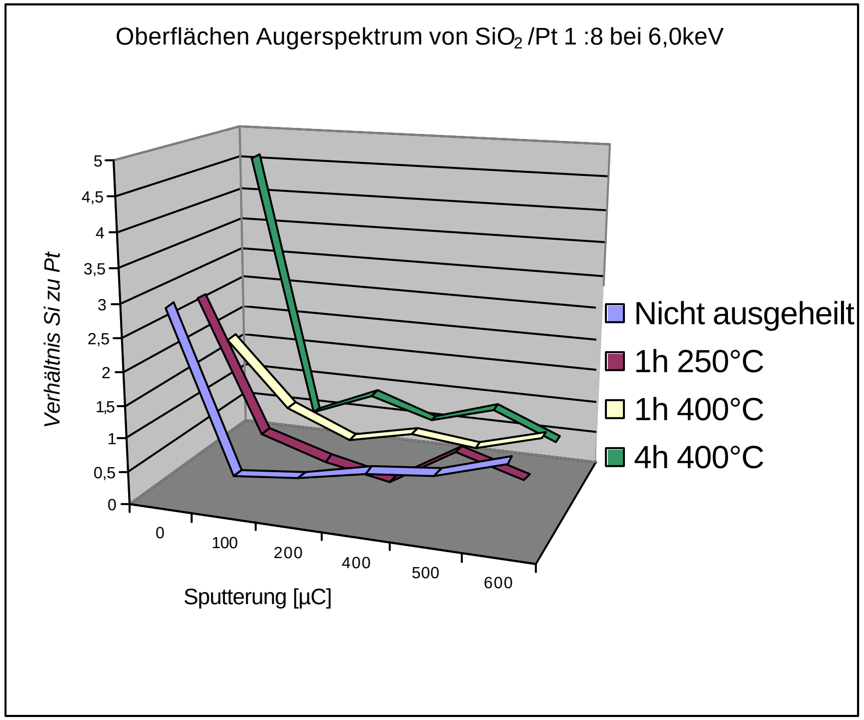


Abb. 7.16 SiO_2/Platin-Verhältnis 1:8 bei 6 keV Ionenenergie

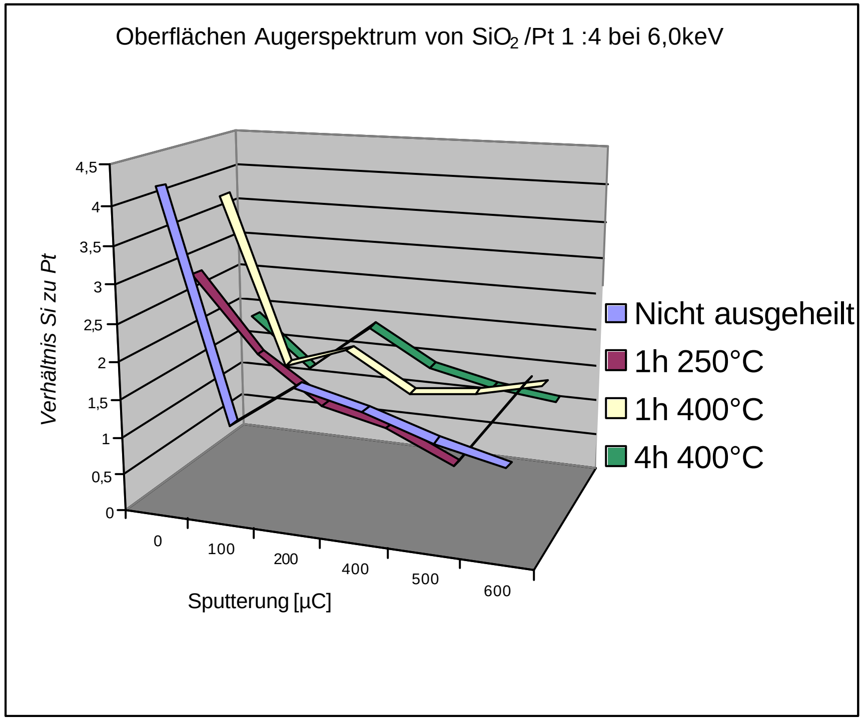


Abb. 7.17 SiO_2/Platin-Verhältnis 1:4 bei 6 keV Ionenenergie

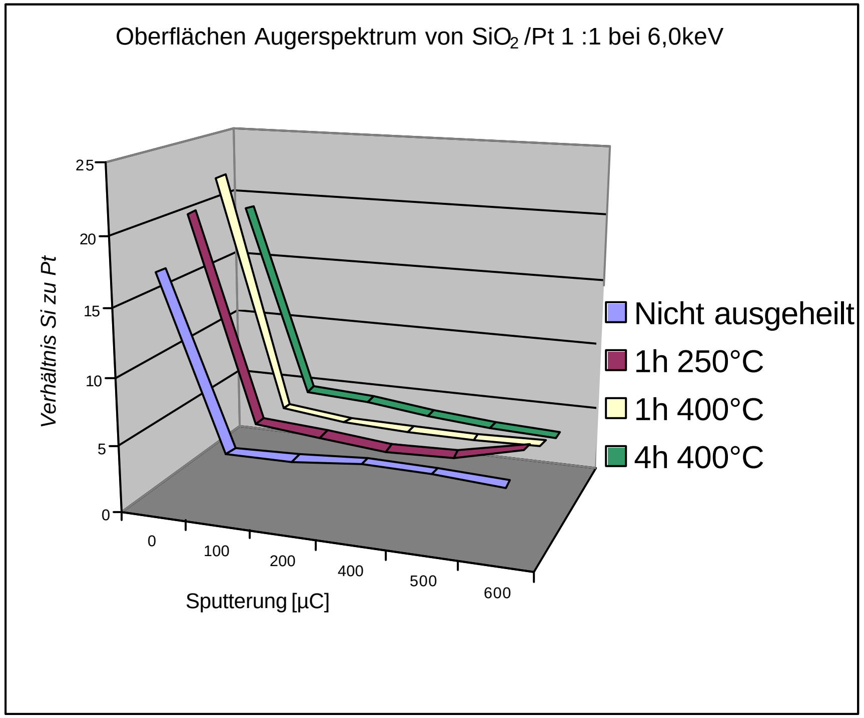


Abb. 7.18 SiO_2/Platin-Verhältnis 1:1 bei 6 keV Ionenenergie

Auffallend ist, dass das tatsächliche Verhältnis von SiO_2 zu Platin (siehe Tabelle 7.7) in etwa ein Viertel des laut Schwingquarzen eingestellten Verhältnisses ist. Dies wird auf den deutlich höheren Sputterkoeffizienten des Platins bei 6.0 keV zurückgeführt.

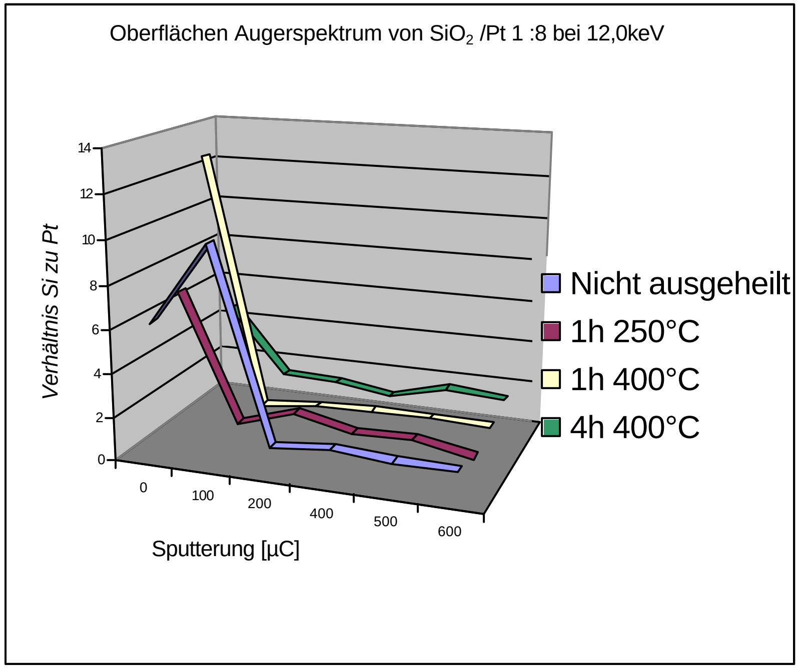
Auch hier gilt das die Oberflächenzusammensetzung sich deutlich von der Zusammensetzung der etwas tiefer liegenden Schichten unterscheidet. Erneut findet ma ein deutlich höheres Silizium zu Platin Verhältnis an der Oberfläche. Nach einer Sputterung mit 100 µC sinkt das Verhältnis auf das in der Probe auf einen durchschnittlichen Wert.

Sputterladung [µC]	***12.0 keV theoretisch SiO_2/ Pt 1:8 Verhältnis Silizium zu Sauerstoff***				***12.0 keV theoretisch SiO_2/ Pt 1:8 Verhältnis Silizium zu Platin***			
	Nicht ausgeheilt	***1h 250°C***	***1h 400°C***	***4h 400°C***	***Nicht ausgeheilt***	***1h 250°C***	***1h 400°C***	***4h 400°C***
0	0.48	0.49	0.51	0.48	6.2	6.9	12.7	4.7
100	0.51	0.48	0.52	0.49	1.0	0.9	0.8	1.5
200	0.52	0.50	0.52	0.52	1.1	1.7	1.1	1.4
400	0.53	0.52	0.49	0.52	1.4	1.1	1.2	1.0
500	0.49	0.51	0.48	0.51	1.2	1.2	1.2	1.7
600	0.50	0.51	0.49	0.53	1.2	0.7	1.1	1.5

Sputterladung [µC]	***12.0 keV theoretisch SiO_2/ Pt 1:4 Verhältnis Silizium zu Sauerstoff***				***12.0 keV theoretisch SiO_2/ Pt 1:4 Verhältnis Silizium zu Platin***			
	Nicht ausgeheilt	***1h 250°C***	***1h 400°C***	***4h 400°C***	***Nicht ausgeheilt***	***1h 250°C***	***1h 400°C***	***4h 400°C***
0	0.52	0.47	0.54	0.42	19.2	16.3	14.6	22.9
100	0.49	0.46	0.52	0.50	2.2	1.9	2.3	1.5
200	0.53	0.46	0.53	0.53	2.3	1.8	1.9	2.2
400	0.52	0.49	0.57	0.49	2.5	2.1	1.4	1.9
500	0.51	0.52	0.51	0.47	2.0	2.5	1.8	2.4
600	0.48	0.52	0.52	0.50	2.1	2.3	2.2	2.1

Sputterladung [µC]	12.0 keV theoretisch SiO_2/ Pt 1:1 Verhältnis Silizium zu Sauerstoff				12.0 keV theoretisch SiO_2/ Pt 1:1 Verhältnis Silizium zu Platin			
	Nicht ausgeheilt	1h 250°C	1h 400°C	4h 400°C	Nicht ausgeheilt	1h 250°C	1h 400°C	4h 400°C
0	0.52	0.46	0.51	0.49	20.1	32.5	19.9	24.3
100	0.52	0.43	0.53	0.48	8.2	7.8	7.1	6.7
200	0.49	0.49	0.49	0.43	7.5	7.2	7.7	7.2
400	0.42	0.54	0.46	0.42	7.9	7.5	7.2	7.5
500	0.49	0.51	0.52	0.48	8.2	7.1	6.9	6.9
600	0.43	0.52	0.45	0.48	7.8	7.7	7.1	7.4
Sputterladung [µC]	**12.0 keV theoretisch SiO_2/ Pt 2:1 Verhältnis Silizium zu Sauerstoff**				**12.0 keV theoretisch SiO_2/ Pt 2:1 Verhältnis Silizium zu Platin**			
	Nicht ausgeheilt	**1h 250°C**	**1h 400°C**	**4h 400°C**	**Nicht ausgeheilt**	**1h 250°C**	**1h 400°C**	**4h 400°C**
0	0.48	0.46	0.50	0.51	22.2	22.7	23.4	25.2
100	0.44	0.48	0.51	0.54	15.3	17.3	12.8	11.7
200	0.52	0.47	0.51	0.48	16.8	15.4	13.6	19.6
400	0.53	0.49	0.53	0.47	17.5	12.2	15.6	17.5
500	0.51	0.51	0.49	0.49	19.3	18.5	12.1	15.4
600	0.53	0.5	0.53	0.54	17.2	15.1	19.7	12.6

Tabelle 7.8 Auswertung der Augeruntersuchung für 12 keV SiO_2/Pt-Verhältnis von 1:8, 1:4, 1:1 und 2:1, nicht ausgeheilt; bei 250°C 1 h ausgeheilt und bei 400°C 1 h bzw. 4h ausgeheilt



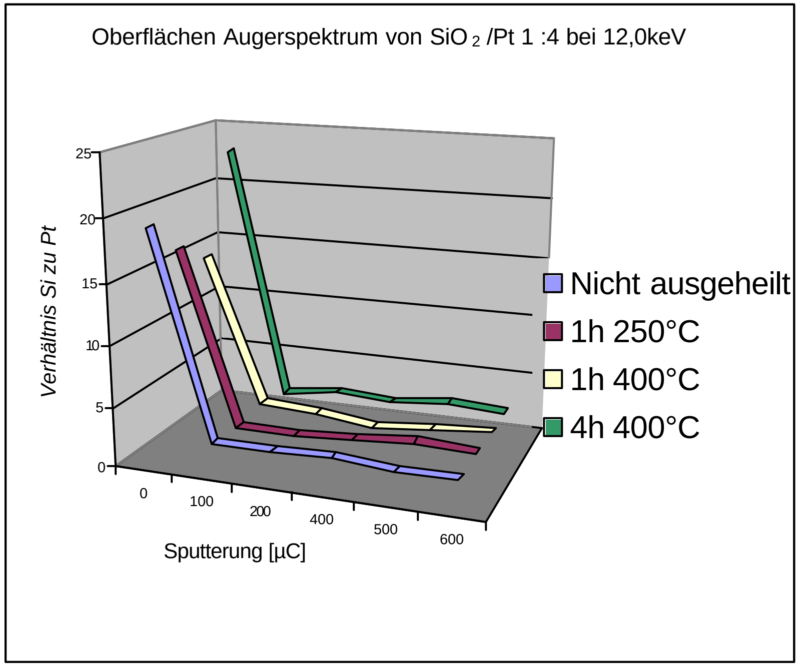
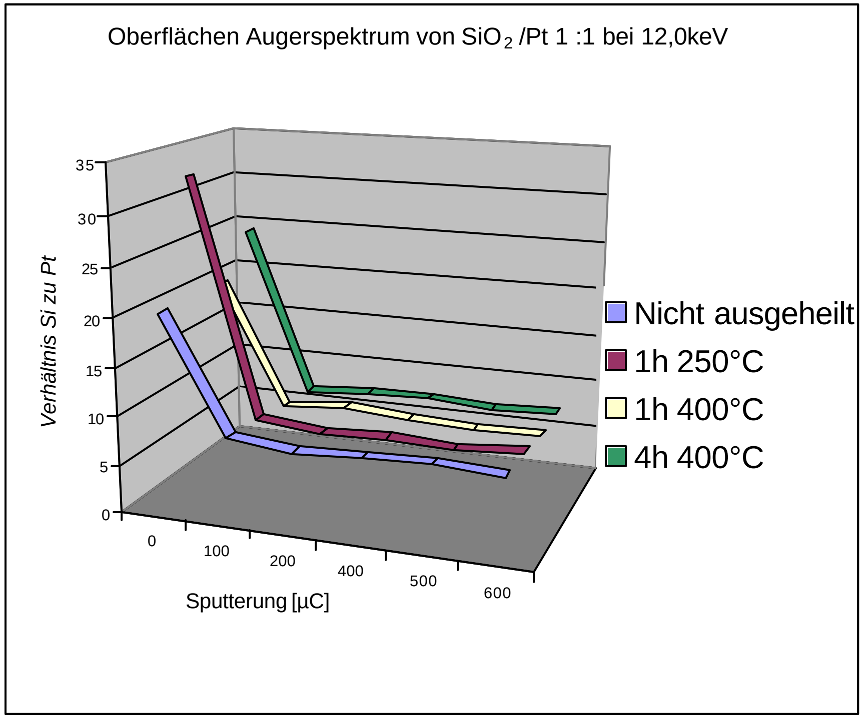


Abb. 7.19 SiO_2/Platin-Verhältnis 1:8 bei 12 keV Ionenenergie

Abb. 7.20 SiO_2/Platin-Verhältnis 1:4 bei 12 keV Ionenenergie



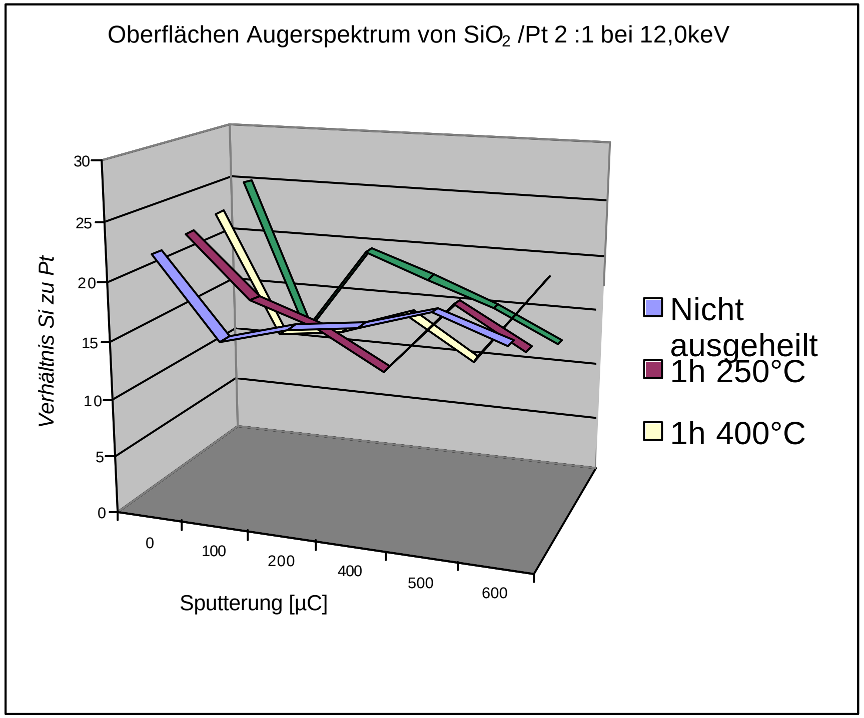


Abb. 7.21 SiO_2/Platin-Verhältnis 1:1 bei 12 keV Ionenenergie

Abb. 7.22 SiO_2/Platin-Verhältnis 2:1 bei 12 keV Ionenenergie

Auffallend ist, dass das tatsächliche Verhältnis von Platin zu SiO_2 (siehe Tab. 7.8) in etwa ein Siebtel bis ein Sechstel der Werte des laut Schwingquarzen eingestellten Verhältnisses ist. Dies wird auf den deutlich höheren Sputterkoeffizienten des Platins bei 12.0 keV zurückgeführt.

Auch hier gilt das die Oberflächenzusammensetzung sich deutlich von der Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten unterscheidet. Auch hier findet man ein deutlich höheres Silizium Platin Verhältnis an der Oberfläche wird wieder. Nach einer Sputterung mit 100 µC sinkt das Verhältnis auf das in der Probe auf einen durchschnittlichen Wert. Eine Ausnahme bildet die Probe mit einem theoretischen Silizium zu Platinverhältnis von zwei zu eins. Der Siliziumüberschuss ist hier allerdings so groß, dass Änderungen durch Zerstäubung kaum ins Gewicht fallen

Aus den bisherigen Ergebnissen kann man den Schluss ziehen, dass die Bildung der Cluster sowie die Bildung von Nadeln zunächst eine zweidimensionale Mobilität der Platincluster auf der Oberfläche zurückzuführen ist. Durch Tempern kann jedoch Platin aus tieferen Schichten mobilisiert werden so dass für das Wachstum der Cluster in der Regel eine dreidimensionale Mobilität des Platin verantwortlich ist Dies wird auch dadurch bestätigt, dass die Abnahme der Platinkonzentration in Oberflächennnahen Schichten nur sehr gering ist.

Des weiteren beobachtet man, dass die Platinnanoclusterbildung bei Variation der Ionenenergie und des eingestellten SiO_2 Platin Verhältnisses nur in kleinen Parameterfenstern auftritt. Die größte Fensterbreite ist bei 1.5 keV zu beobachten, wobei hier die Größe der Cluster ebenfalls am stärksten variiert. Man kann davon ausgehen, dass man bei höheren Energien zwar kleinere Cluster herstellen kann, aber das SiO_2 Platin Verhältnis unter dem Cluster entstehen ebenfalls genauer einzustellen ist.

Die sich stellenden Fragen sind zum einen, warum im Falle der Proben, die Cluster ausbilden, die Platin-Konzentration an der Oberfläche klein ist und mit steigender Sputterladung rasch zunimmt, und zum anderen, warum im Falle hoher Energien und geringer Platin-Aufdampfraten die Platinkonzentration an der Oberfläche in etwa der im Probeninneren entspricht.

Eine Erklärung für die geringe Platinkonzentration liefern die Sputterkoeffizienten, die, laut TRIM-Berechnungen, bei 12 keV einen Wert von 8.3 Atome / Ion haben. Bei den niedrigeren Ebergien sind die Werte 5.9 Atome / Ion für 6 keV 4.7 Atome / Ion für 3 keV 3.3 Atome/ Ion. Für 1.5 keV. Sie sind im Falle von Platin sehr viel größer, als in dem von SiO_2 (0.6 Atome / Ion). Aus diesem Grund ist es nicht wahrscheinlich, viel Platin an der Oberfläche zu finden, wobei allerdings die Wahrscheinlichkeit mit abnehmender Ionenenergie zunimmt. Zudem stellt sich die Frage, zu wieviel Prozent der Platincluster aus der Oberfläche herausragt. Stellt man sich einen Cluster idealisiert als Kugel vor, so wäre nur dann die Konzentration an der Oberfläche gleich der in verschiedenen Tiefen, wenn die Cluster genau mittig im SiO_2 sitzen würden (Fall A). Wären sie zum größten Teil unter der Oberfläche (Fall B), so wäre die Platinkonzentration an der Oberfläche kleiner als im Inneren. Falls sie sich zum größten Teil über der Oberfläche befinden (Fall C), wäre die Konzentration hier größer als im Inneren. Beim Sputtern verändert sich die Konzentration, wie dies in der nachfolgenden Abbildung (Abb. 7.23) dargestellt wird.

In allen drei Fällen führt das Sputtern zum selben Ergebnis: die Platinkonzentration wird mit zunehmender Zerstäubung konstant, allerdings bleibt sie im Fall A gleich der auf der Oberfläche, im Fall B wird sie größer und im Fall C kleiner.

Unter den gewählten Betriebsbedingungen ist nicht davon auszugehen, dass sich die Platinatomkonglomerate, wie sie beim Verdampfen des Platins im Elektronenstrahlverdampfer entstehen, auf die Substartoberfläche abgesetzt haben. Dieser Fall einer „weichen“ Landung (Fallbeispiel C) ist unwahrscheinlich da der Ionenstrahl eine Durchmischung der Oberflächennahen Schichten selbst bei 1.5 keV gewährleistet. Ebenso ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Cluster genau „mittig“ (Fall A) in der Siliziumdioxidmatrix eingelagert werden gering. Aus diesem Grund ist der wahrscheinlichste Fall der, dass nur ein geringer Teil des Platinclusters aus der Siliziumdioxidmatrix herausragt, bzw. sich knapp unter der Substartoberfläche befindet.

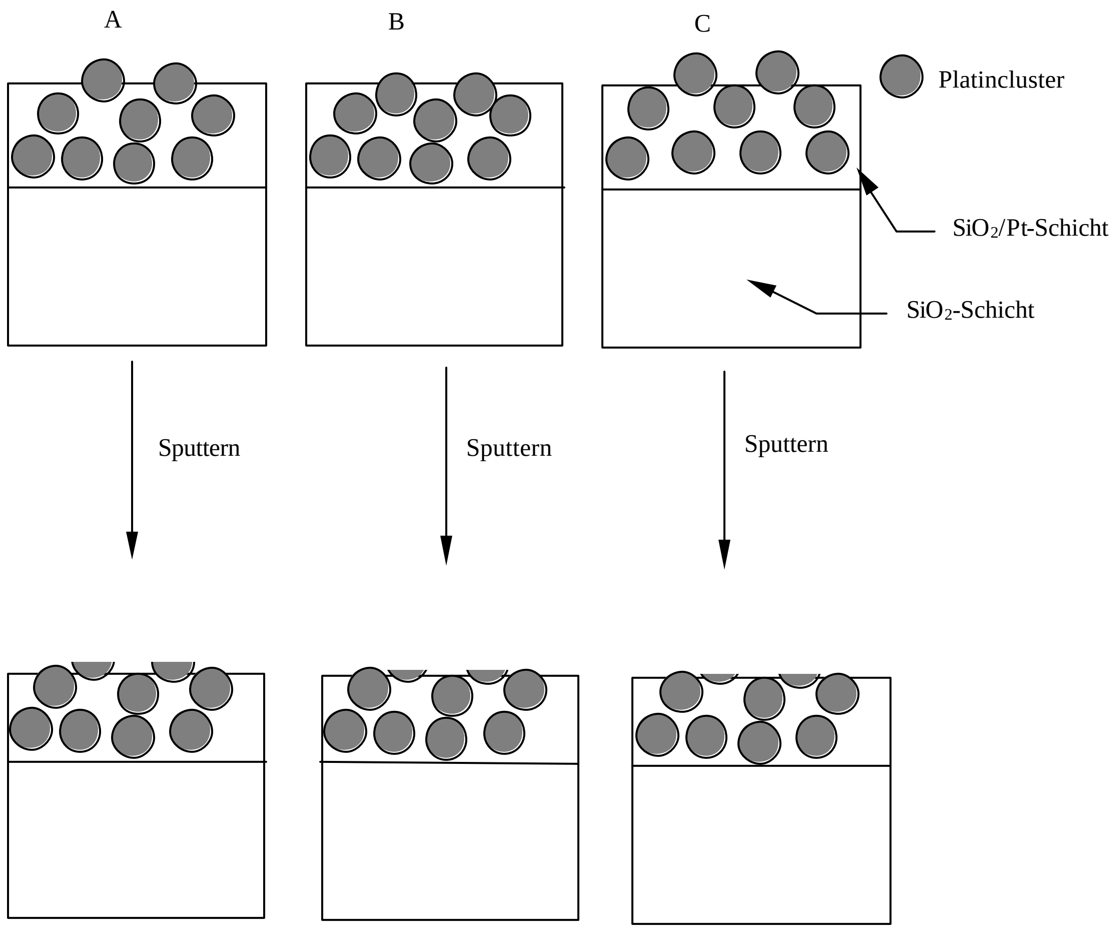


Abb. 7.23 Folgen der Sputterung bei verschiedenen Clustereinbettungen in Siliziumdioxid.

7.1.2.2.2 Ergebnisse der Tiefenprofil-Auger-Untersuchung

Von einigen als charakteristisch angesehenen Proben wurden Augertiefenprofile aufgenommen. Es wurden stets thermisch unbehandelte Proben untersucht, da die Untersuchung der thermisch ausgeheilten Proben keine signifikanten Änderungen gegenüber den nicht ausgeheilten Proben im Oberflächenbereich aufwiesen. Als charakteristisch wurden folgende Proben angesehen:

Energie	SiO_2/ Pt Verhältnis						
12.0keV	1:16						4:1
6.0keV			1:4	1:2			
3.0keV			1:2	1:1			
1.5keV	1:4		1:1	2:1			16:1

Tabelle 7.9 Ausgewählte Proben für Tiefenprofil Auger Untersuchungen

Sputterladung [µC]	***Gemessenes Silizium Platin Verhältnis***									
	12keV 1:16	12keV 4:1	6keV 1:4	6keV 1:2	3keV 1:2	3keV 1:1	1.5keV 1:4	1.5keV 1:1	1.5keV 2:1	1.5keV 16:1
0	4.9	36	8.7							
100	0.53	35	1.2	0.54	1.2	2.4	0.52	2.3	4.3	18.3
200	0.47	42	1.1	0.55	1.7	2.7	0.49	2.7	4.1	22.3
400	0.44	63	1.5	0.52	1.3	2.3	0.64	2.5	3.9	19.7
800	1.78	79	12.8	1.28	2.2	2.6	0.56	1.9	4.2	23.8
1000	17.32	105	39.7	20.4	1.8	2.1	0.59	2.6	3.5	25.5
1500	82.7		53.6	62.7	12.9	16.3	0.54	2.4	5.8	17.6
2000			73.5	110	22.7	28.6	0.51	3.2	24.7	32.6
2500			105		43.5	56.9	0.79	14.8	48.0	89
3000					78.9	112	1.89	67.4	108	115
3500					123		4.78	134		
4000							28.4			
4500							123			
5000										

Tabelle 7.10 Gemessenes Augertiefenprofil des Silizium Platin Verhältnisses in Abhängigkeit von der Zerstäubung

Man erkennt deutlich (Tab. 7.10), dass die Platinkonzentration mit Ausnahme der Oberfläche über den Bereich von 100 bis einschließlich 400 µC sich wenig ändert. Die geringere Schichtdicke bei den höheren Energien ist auf den deutlich größeren Sputterkoeffizienten bei den höheren Energien zurückzuführen. Die unterschiedliche Schichtdicke innerhalb eines Energiebereichs rührt von der Zeit her, die notwendig war, um die Aufdampfrate konstant zu erhalten. Bei hohen Aufdampfraten bedingte das eine größere Schichtdicke. Der Anstieg des Silizium/ Platin-Verhältnisses bei hohen Sputterabtrag ist darauf zurückzuführen, dass in diesem Bereich kein Platin mehr vorhanden ist.

7.1.3 Einfluss des I/A Verhältnisses auf die Bildung von Nanocluster

Neben dem Einfluss der Energie auf die Bildung von Nanoclustern wurde auch der Einfluss des I/A untersucht. Hierzu wurden zwei Energien, 6 keV und 1.5 keV ausgewählt. Die Festlegung auf diese Energien erfolgte aus zwei Gründen. Die erste Grenze wurde durch die minimale Extraktionsenergie der MuCIS von 1.5 keV bestimmt. Die andere Grenze wurde durch die Leistung der Elektronenstrahlverdampfer und damit durch die Aufdampfrate bestimmt. Die Ionenquelle liefert bei 12 keV so hohe Ionenströme, dass eine Einstellung kleiner I/A-Verhältnisse nicht mehr möglich ist.

Die Variation des SiO_2/Platin-Verhältnisses wurde so gewählt dass sich bei Änderung der Energie entweder Cluster nicht gebildet wurden, oder gebildet wurden bzw. während des thermischen Ausheilens gebildet wurden. Es wurden folgende Schichten hergestellt

I/A	Energie	SiO_2/ Pt Verhältnis		
0.5	**1.5 keV**	1:2	1:1	2:1
0.1	**1.5 keV**	1:2	1:1	2:1
0.05	**1.5 keV**	1:2	1:1	2:1
0.01	**1.5 keV**	1:2	1:1	2:1
0.005	**1.5 keV**	1:2	1:1	2:1
0.001	**1.5 keV**	1:2	1:1	2:1
0.5	**6.0 keV**	1:8	1:4	1:1
0.1	**6.0 keV**	1:8	1:4	1:1
0.05	**6.0 keV**	1:8	1:4	1:1
0.01	**6.0 keV**	1:8	1:4	1:1
0.005	**6.0 keV**	1:8	1:4	1:1
0.001	**6.0 keV**	1:8	1:4	1:1

Tab. 7.11 Hergestellte Proben bei Änderung des I/A Verhältnisses

Auch hier muss deutlich darauf hingewiesen werden, dass sich die Schwingquarze beim Alligator zwar innerhalb des Ionenstrahls befinden, dass aber mehr Platin im Fall von reinem Platin weggesputtert wird, als dies für das System Platin/SiO_2 der Fall ist. Auf dem Platinschwingquarz, der grundlegend für die Messung war, wurde aufgrund der Abschattung nur Platin abgeschieden, so

dass die tatsächliche Zerstäubung und somit das tatsächliche SiO_2/Platin-Verhältnis nicht ermittelt wurde (vgl. Kap. 7.1.1).

Bei diesen Proben erfolgte keine thermische Ausheilung, da die hierbei auftretenden Effekte bei der Variation der Energie hinreichend untersucht wurden.

Auch hier hergestellten Proben wurden mittels REM und Auger untersucht

7.1.3.1 Ergebnisse der REM Untersuchung

Die Frage der Bildung von Nanocluster wird zum einen durch die Größe, zum anderen bedingt die Nachweisgrenze die minimale Größe. Die folgende Tabelle zeigt, unter welchen Bedingungen Platin-Nanocluster zu beobachten waren. Interessant ist hierbei dass die beim thermischen Ausheilen auftretenden Nadeln bei den kleinen I/A nicht wie anfangs vermutet auftraten. Es zeigte sich aber, dass der Einfluss des I/A auf die Clusterbildung größer als der der Energie war. Zum einen kann man die Clusterbildung bei einer Energie einstellen, zum anderen lässt sich durch die Variation des I/A die Clustergröße variieren. Der Einfluss des I/A ist dabei auch deutlich größer als der der Temperatur beim thermischen Ausheilen der Proben.

I/A	Energie	***SiO_2/Platin Verhältnis laut Schwingquarz***
0.5	**1.5 keV**	1:2 (allerdings nur sehr wenige Cluster)
0.1	**1.5 keV**	1:2 1:1
0.05	**1.5 keV**	1:2 1:1 2:1
0.01	**1.5 keV**	1:2 1:1 2:1
0.005	**1.5 keV**	1:2 1:1 2:1
0.001	**1.5 keV**	1:2 1:1 2:1
0.5	**6.0 keV**	keine Cluster
0.1	**6.0 keV**	1:8
0.05	**6.0 keV**	1:8 1:4
0.01	**6.0 keV**	1:8 1:4
0.005	**6.0 keV**	1:8 1:4 1:1
0.001	**6.0 keV**	1:8 1:4 1:1

Tab. 7.12 Bedingungen Platin-Nanocluster Bildung

Nanocluster treten aufgrund des hohen Sputterkoeffizienten von Platin nur bei hohen SiO_2/Platin-Verhältnissen auf oder aber bei einem niedrigen I/A-Verhältnis auf. Mit sinkendem I/A zeigte sich jedoch qualitativ dass die Haftung der Schichten auf dem Trägermaterial immer schlechter wurde. Die nachfolgenden REM Aufnahmen zeigen die Oberfläche der Proben mit einer Ionenenergie von 1.5 keV Argon Ionen.

Bei einem I/A von 0.5 gibt es nur sehr wenige Cluster. Man kann auf keinem Fall von einer durchgehenden Bedeckung der Oberfläche sprechen. Die Clustergröße variiert sehr stark von 50 nm bis zu 750 nm.



Abb. 7.24 SiO_2/Platin-Verhältnis 1:2 bei 1.5 keV Ionenenergie, I/A = 0.5

Bei einem I/A von 0.1 ist die Clusterbedeckung vollständig. Auch hier ist die Verteilung der Clustergröße relativ breit. Vereinzelt treten Cluster mit bis zu 150 nm Durchmesser auf, allerdings sind die durchschnittlichen Clustergrößen 40-80 nm. Des weiteren findet man auch Cluster mit einem Durchmesser von ≈10 nm.

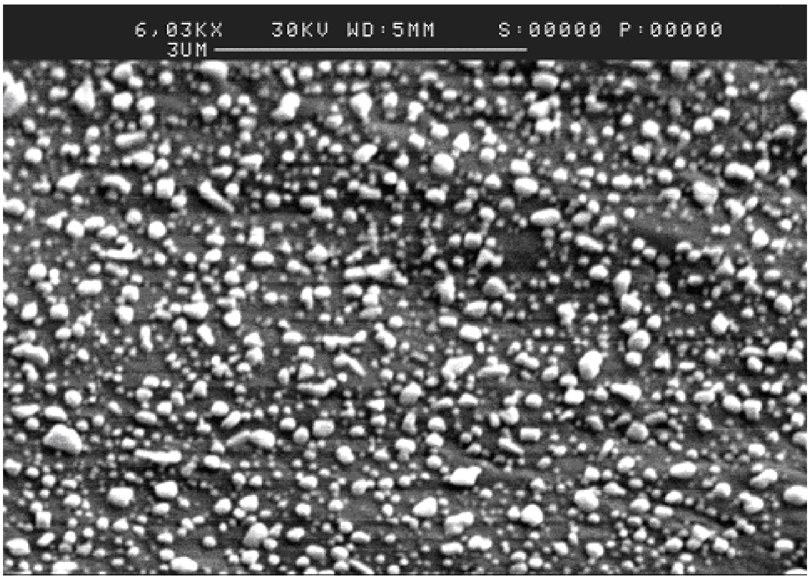


Abb. 7.25 SiO_2/Platin-Verhältnis 1:2 bei 1.5 keV Ionenenergie, I/A = 0.1

Ab einem I/A von 0.05 ist die Clusterbedeckung sehr dicht und die Clustergröße mit 40 bis 50 nm einheitlich. Die Cluster haben jedoch keine einheitliche Form.

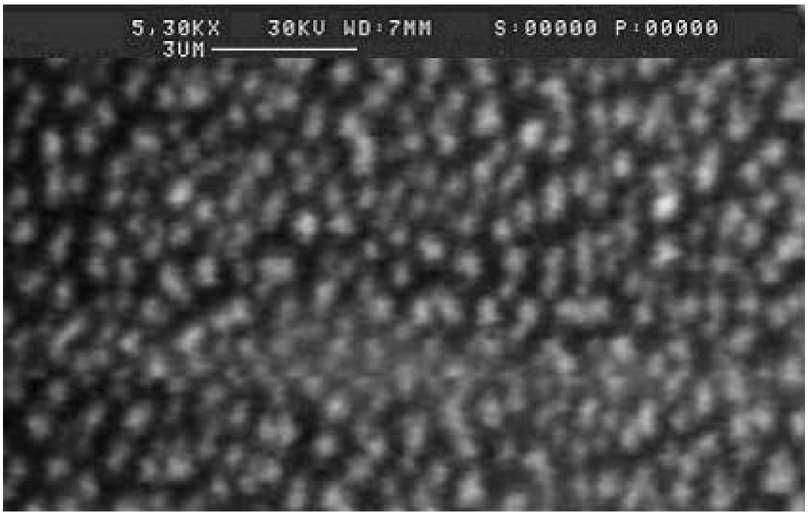


Abb. 7.26 SiO_2/Platin-Verhältnis 1:2 bei 1.5 keV Ionenenergie, I/A = 0,05

Auch bei einem I/A von 0.01 ist die Clusterbedeckung durchgehend und sogar dichter als bei einem I/A von 0.05. Man findet auch eine engere Verteilung in der Clustergröße. Die Cluster haben eine kreisförmige Gestalt mit einem Durchmesser von ca. 75 nm.

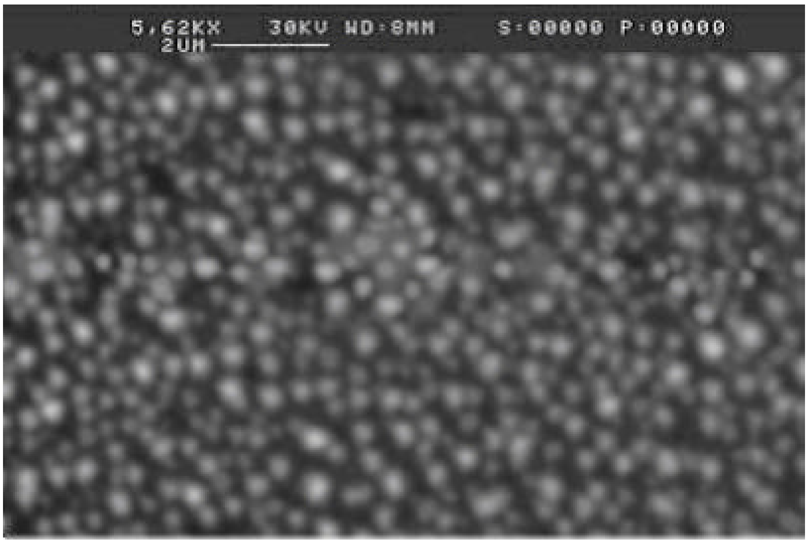


Abb. 7.27 SiO_2/Platin-Verhältnis 1:2 bei 1.5 keV Ionenenergie, I/A = 0.01

Bei einem I/A von 0.001 ist die Oberfläche ebenfalls dicht mit Cluster bedeckt. Sie besitzen jedoch nicht mehr die kreisförmige Gestalt der Cluster bei einem I/A von 0.01 sondern eine ovale Form. Die Clustergrößenverteilung ist auch hier relativ einheitlich mit einer Länge von 300 nm und einer Breite von 160 nm.

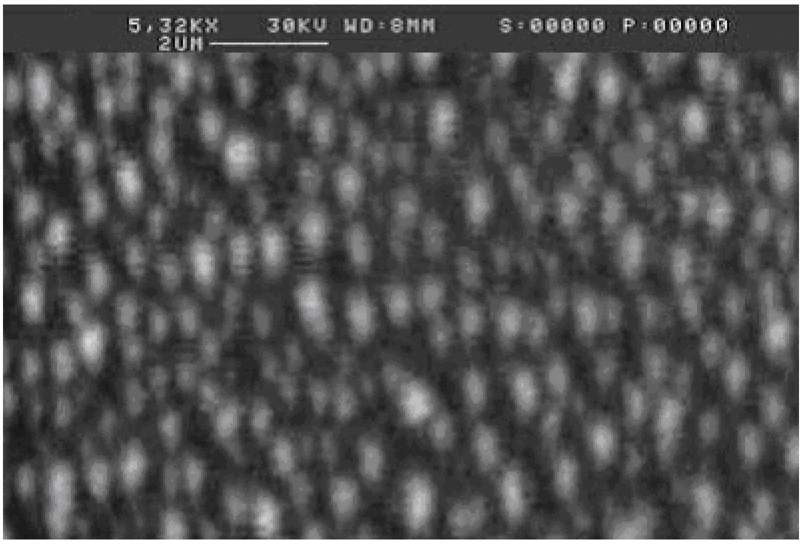


Abb. 7.28 SiO_2/Platin-Verhältnis 1:2 bei 1.5 keV Ionenenergie, I/A = 0.001

Die nachfolgende Tabelle zeigt unter welche Clustergrößen und welche Form der Cluster man unter den jeweiligen Bedingungen erhält.

I/A	**Energie**	***SiO_2/Platin****	***Clusterform*** ***Anzahl***	***Clustergröße [nm]***	***Abweichungen***
0.5	**1.5 keV**	1:2	Kugelförmig, sehr wenige Cluster	50-750	Sehr groß
0.1	**1.5 keV**	1:2	Uneinheitlich Oberfläche bedeckt	10-180	Überwiegend 40-80nm
0.1	**1.5 keV**	1:1	Kugelförmig wenige	100-500	Sehr groß
0.05	**1.5 keV**	1:2	Kugelförmig Oberfläche Bedeckt	40-50	gering
0.05	**1.5 keV**	1:1	Kugelförmig Oberfläche bedeckt	40-80	Überwiegend 50-60nm
0.05	**1.5 keV**	2:1	Kugelförmig Oberfläche bedeckt	20-100	Überwiegend 40-60nm
0.01	**1.5 keV**	1:1	Kugelförmig Oberfläche bedeckt	75	gering
0.01	**1.5 keV**	1:1	Kugelförmig Oberfläche bedeckt	40-50	gering
0.01	**1.5 keV**	2:1	Kugelförmig Oberfläche bedeckt	30-80	Überwiegend 40-50nm
0.005	**1.5 keV**	1:2	Oval Oberfläche bedeckt	80 breit 190 lang	gering
0.005	**1.5 keV**	1:1	Oval Oberfläche bedeckt	70 breit 200 lang	gering
0.005	**1.5 keV**	2:1	Kugelförmig Oberfläche bedeckt	40	gering
0.001	**1.5 keV**	1:1	Oval Oberfläche bedeckt	160 breit 300 lang	gering
0.001	**1.5 keV**	2:1	Oval Oberfläche bedeckt	160 breit 250 lang	gering
0.001	**1.5 keV**	1:1	Oval Oberfläche bedeckt	120 breit 200 lang	gering
0.1	**6.0 keV**	1:8	Kugelförmig sehr wenige Cluster	200-400	groß
0.05	**6.0 keV**	1:8	Kugelförmig Oberfläche bedeckt	50-150	Überwiegend 100nm
0.05	**6.0 keV**	1:4	Kugelförmig wenige Cluster	200-300	groß
0.01	**6.0 keV**	1:8	Kugelförmig Oberfläche bedeckt	50	gering

* Angaben des Schwingquarzes
** vorherrschende Clusterform

I/A	**Energie**	***SiO_2/Platin****	***Clusterform**** ***Anzahl***	***Clustergröße [nm]***	***Abweichungen***
0.01	**6.0 keV**	1:4	Kugelförmig Oberfläche bedeckt	50-100	groß
0.005	**6.0 keV**	1:8	Oval Oberfläche bedeckt	100 breit 150 lang	gering
0.005	**6.0 keV**	1:4	Kugelförmig Oberfläche bedeckt	75	gering
0.005	**6.0 keV**	1:1	Kugelförmig wenige	200-300	groß
0.001	**6.0 keV**	1:8	Oval Oberfläche bedeckt	160 breit 270 lang	gering
0.001	**6.0 keV**	1:4	Kugelförmig Oberfläche bedeckt	90	gering
0.001	**6.0 keV**	1:1	Kugelförmig Oberfläche bedeckt	50-120	groß

Tab.7.13 Clusterform, -größe und Abweichungen in der Clustregröße in Abhängigkeit der Ionenenergie des I/A und des SiO_2 zu Platin Verhältnisses

7.1.3.2 Ergebnisse der Augeruntersuchungen

In der Tabelle 7.15 und 7.16 sowie in den Abbildungen 7.29 bis 7.34 sind die Ergebnisse bei Variation des Siliziumdioxid Platin Verhältnisses und der Ionenenergie für unterschiedliche I/A Verhältnisse dargestellt. Wie erwartet findet man bei einem hohen I/A Verhältnis aufgrund des hohen Sputterkoeffizienten von Platin kaum Platin in der Probe. Dies erklärt auch das relativ gleich bleibende Silizium zu Platin Verhältnis bei der Sputterung der Proben. Für diesen Sachverhalt spricht auch die Tatsache, dass bei abnehmenden I/A, d.h. steigender Menge aufgedampften Platins, ein steigender Sputtereffekt zu beobachten ist.

Sputterladung [µC]	***1.5 keV theoretisch SiO_2 / Pt 1:2 Verhältnis Silizium zu Sauerstoff***						***1.5 keV theoretisch SiO_2 / Pt 1:2 Verhältnis Silizium zu Pt***					
	I/A=0.5	***0.1***	***0.05***	***0.01***	***0.005***	***0.001***	***I/A=0.5***	***0.1***	***0.05***	***0.01***	***0.005***	***0.001***
0	0.46	0.48	0.50	0.51	0.48	0.50	10.2	6.0	2.6	2.2	1.2	0.9
100	0.54	0.52	0.50	0.54	0.48	0.51	5.2	2.5	1.4	0.8	0.5	0.3
200	0.54	0.52	0.51	0.48	0.51	0.53	5.4	2.8	1.1	0.7	0.3	0.4
400	0.53	0.51	0.52	0.47	0.50	0.51	5.9	3.1	1.2	0.8	0.6	0.3
500	0.52	0.50	0.49	0.49	0.49	0.52	5.1	2.9	1.3	0.7	0.5	0.4
600	0.48	0.50	0.52	0.54	0.50	0.53	5.2	2.4	1.5	0.7	0.6	0.2

Sputterladung [µC]	***1.5 keV theoretisch SiO_2 / Pt 1:1 Verhältnis Silizium zu Sauerstoff***						***1.5 keV theoretisch SiO_2 / Pt 1:1 Verhältnis Silizium zu Platin***					
	I/A=0.5	***0.1***	***0.05***	***0.01***	***0.005***	***0.001***	***I/A=0.5***	***0.1***	***0.05***	***0.01***	***0.005***	***0.001***
0	0.48	0.52	0.53	0.54	0.55	0.46	16.3	10.8	8.9	8.5	6.5	2.8
100	0.48	0.53	0.52	0.52	0.53	0.48	10.6	5.4	2.6	1.5	0.9	0.6
200	0.49	0.53	0.51	0.48	0.51	0.55	10.9	5.2	2.8	1.6	1.2	0.5
400	0.51	0.48	0.48	0.49	0.53	0.51	11.2	5.3	2.4	1.4	0.8	0.4
500	0.56	0.56	0.52	0.49	0.49	0.53	10.5	2.9	2.4	1.7	1.0	0.7
600	0.51	0.52	0.51	0.52	0.46	0.52	10.3	4.8	2.6	1.5	1.2	0.5

Sputterladung [µC]	***1.5 keV theoretisch SiO_2 / Pt 2:1 Verhältnis Silizium zu Sauerstoff***						***1.5 keV theoretisch SiO_2 / Pt 2:1 Verhältnis Silizium zu Platin***					
	I/A=0.5	***0.1***	***0.05***	***0.01***	***0.005***	***0.001***	***I/A=0.5***	***0.1***	***0.05***	***0.01***	***0.005***	***0.001***
0	0.52	0.53	0.48	0.50	0.53	0.53	25.8	16.8	8.9	6.9	5.8	4.2
100	0.46	0.51	0.52	0.51	0.55	0.51	20.6	10.8	4.8	3.1	1.8	1.1
200	0.49	0.54	0.51	0.50	0.56	0.54	20.9	11.5	4.6	3.1	2.0	1.2
400	0.47	0.57	0.52	0.53	0.52	0.54	21.5	10.2	4.7	2.9	2.1	1.4
500	0.52	0.52	0.55	0.51	0.51	0.51	25.1	10.3	4.8	2.8	2.2	1.1
600	0.51	0.51	0.53	0.52	0.50	0.52	22.3	10.5	4.8	3.0	2.2	0.9

Tab 7.14 Auswertung der Augeruntersuchung für 1.5 keV SiO_2/Pt-Verhältnis von 1:2, 1:1 und 2:1, I/A=0,5; I/A=0,1; I/A=0,05; I/A=0,01 und I/A=0,005

Die Graphische Darstellung des gemessenen Silizium Platin Verhältnisses stellt die Zusammenhänge anschaulicher dar:

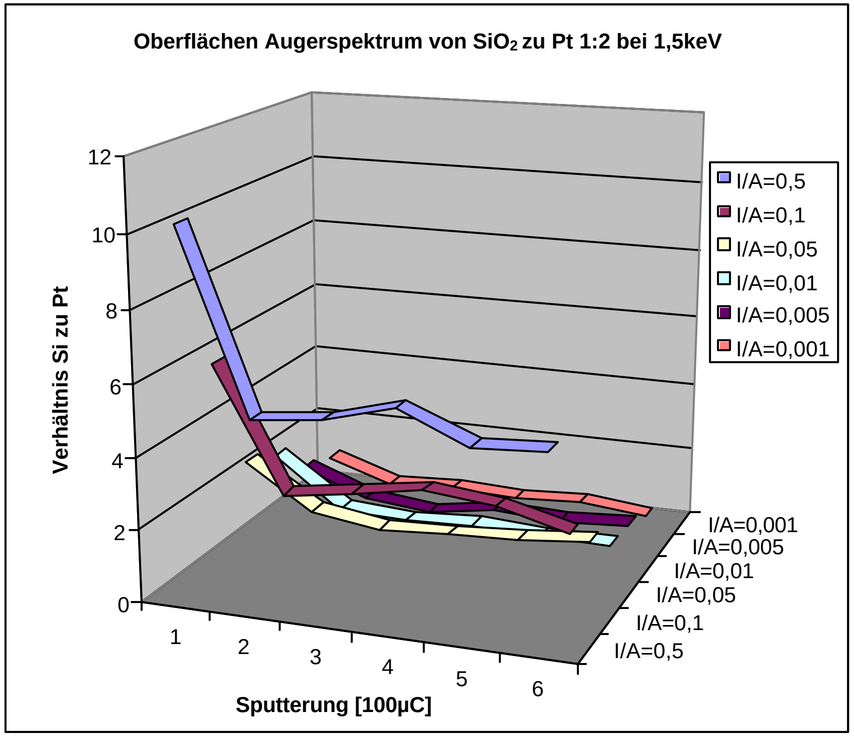


Abb. 7.29 SiO_2/Platin-Verhältnis 1:2 bei 1.5 keV Ionenenergie

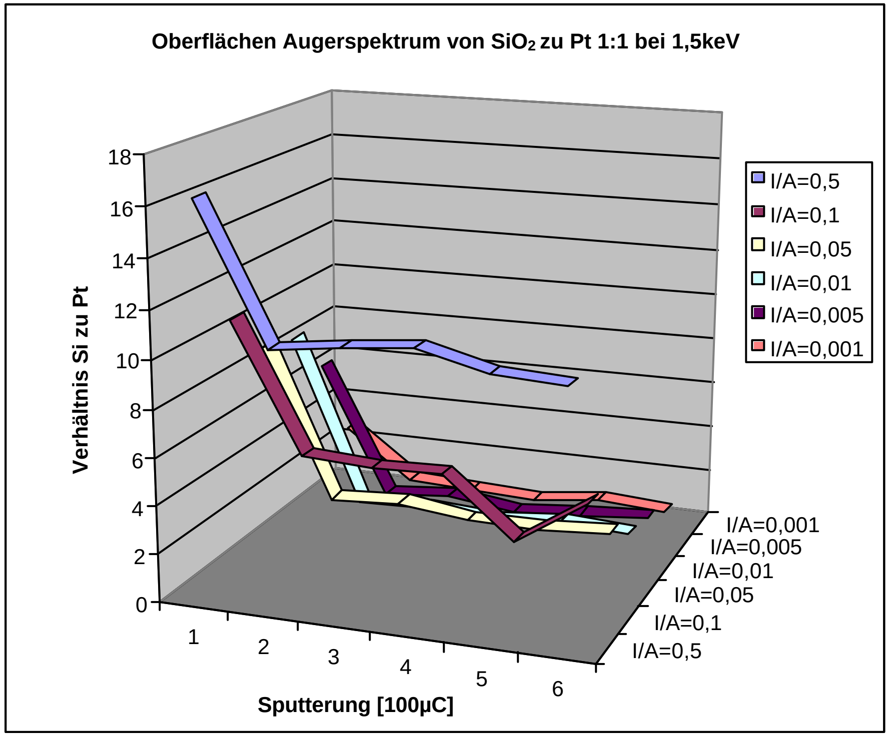


Abb. 7.30 SiO_2/Platin-Verhältnis 1:1 bei 1.5 keV Ionenenergie

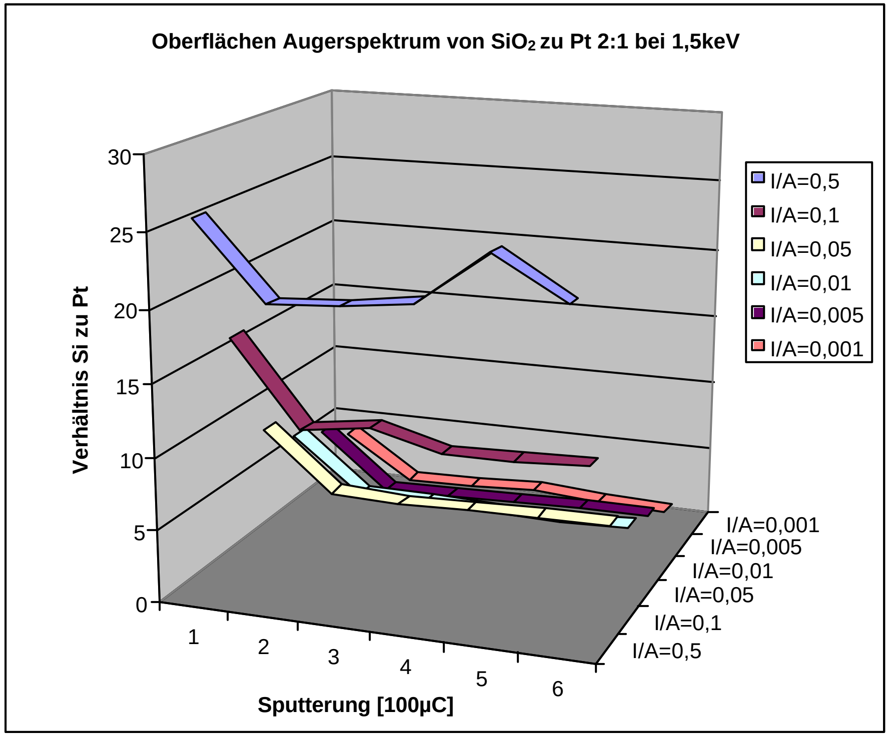


Abb. 7.31 SiO_2/Platin-Verhältnis 2:1 bei 1,5 keV Ionenenergie

Sputterladung [µC]	6.0 keV theoretisch SiO_2 / Pt 1:2 Verhältnis Silizium zu Sauerstoff						6.0 keV theoretisch SiO_2 / Pt 1:2 Verhältnis Silizium zu Platin					
	I/A=0.5	0.1	0.05	0.01	0.005	0.001	I/A=0.5	0.1	0.05	0.01	0.005	0.001
0	0.48	0.52	0.52	0.53	0.52	0.52	52.3	40.3	22.5	16.2	5.8	2.9
100	0.52	0.54	0.56	0.48	0.49	0.53	48.2	35.3	18.7	8.5	2.6	1.1
200	0.55	0.53	0.48	0.52	0.50	0.59	49.5	33.3	19.2	9.2	2.4	0.9
400	0.51	0.47	0.49	0.51	0.51	0.55	48.9	32.5	20.4	9.0	2.8	1.0
500	0.56	0.52	0.52	0.55	0.53	0.50	48.7	37.5	22.4	9.2	2.2	1.3
600	0.51	0.52	0.53	0.53	0.52	0.53	49.3	38.2	26.4	9.3	2.6	1.0
Sputterladung [µC]	6.0 keV theoretisch SiO_2 / Pt 1:1 Verhältnis Silizium zu Sauerstoff						6.0 keV theoretisch SiO_2 / Pt 1:4 Verhältnis Silizium zu Platin					
	I/A=0.5	0.1	0.05	0.01	0.005	0.001	I/A=0.5	0.1	0.05	0.01	0.005	0.001
0	0.52	0.52	0.54	0.49	0.54	0.49	26.8	14.8	10.3	5.5	2.8	2.1
100	0.52	0.48	0.48	0.53	0.51	0.52	26.3	12.5	4.2	1.5	0.6	0.3
200	0.53	0.51	0.49	0.52	0.56	0.50	28.8	13.5	4.0	1.8	0.7	0.4
400	0.51	0.52	0.49	0.52	0.52	0.42	26.5	12.9	4.5	1.3	0.8	0.2
500	0.50	0.52	0.52	0.41	0.49	0.46	29.6	13.2	4.6	1.6	0.9	0.4
600	0.49	0.52	0.49	0.53	0.52	0.51	23.5	13.0	4.2	1.2	0.7	0.4
Sputterladung [µC]	6.0 keV theoretisch SiO_2 / Pt 2:1 Verhältnis Silizium zu Sauerstoff						6.0 keV theoretisch SiO_2 / Pt 1:8 Verhältnis Silizium zu Pt					
	I/A=0.5	0.1	0.05	0.01	0.005	0.001	I/A=0.5	0.1	0.05	0.01	0.005	0.001
0	0.52	0.52	0.49	0.53	0.53	0.52	14.8	13.5	4.2	2.4	1.9	1.2
100	0.50	0.52	0.48	0.55	0.52	0.51	9.2	3.9	1.2	0.5	0.3	0.1
200	0.51	0.53	0.51	0.54	0.52	0.53	9.5	4.2	1.8	0.6	0.2	0.1
400	0.53	0.54	0.52	0.48	0.51	0.51	9.2	3.8	1.6	0.4	0.3	0.1
500	0.51	0.50	0.48	0.49	0.49	0.53	9.3	4.5	1.5	0.5	0.2	0.1
600	0.52	0.51	0.50	0.52	0.53	0.52	9.4	3.9	1.6	0.4	0.3	0.06

Tab 7.15 Auswertung der Augeruntersuchung für 6 keV SiO_2/Pt-Verhältnis von 1:2, 1:1 und 2:1, I/A=0,5; I/A=0,1; I/A=0,05; I/A=0,01 und I/A=0,005

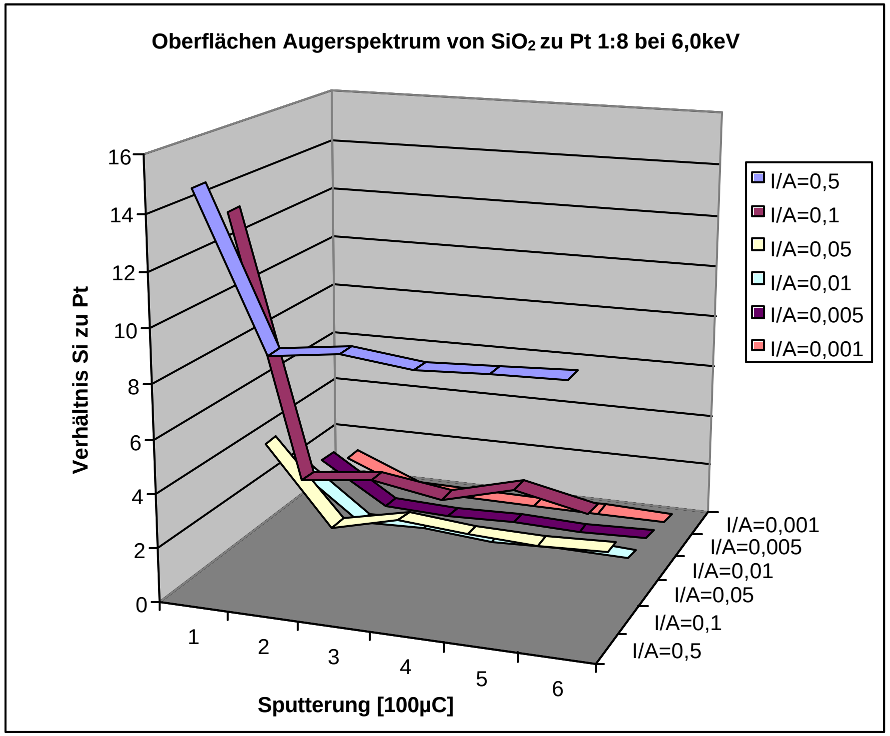


Abb. 7.32 SiO_2/Platin-Verhältnis 1:8 bei 6 keV Ionenenergie

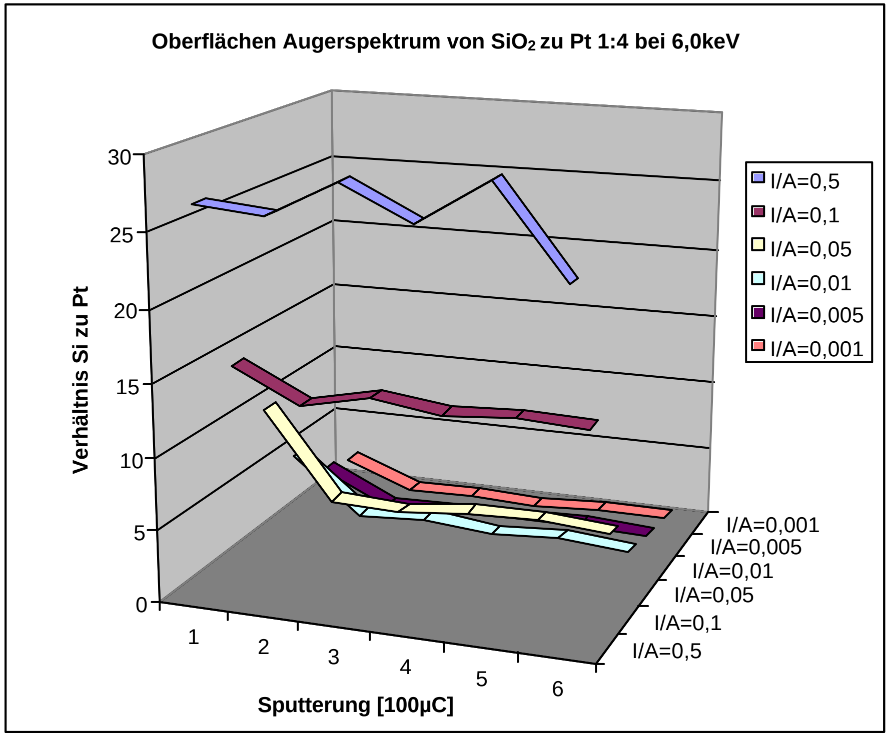


Abb. 7.33 SiO_2/Platin-Verhältnis 1:4 bei 6 keV Ionenenergie

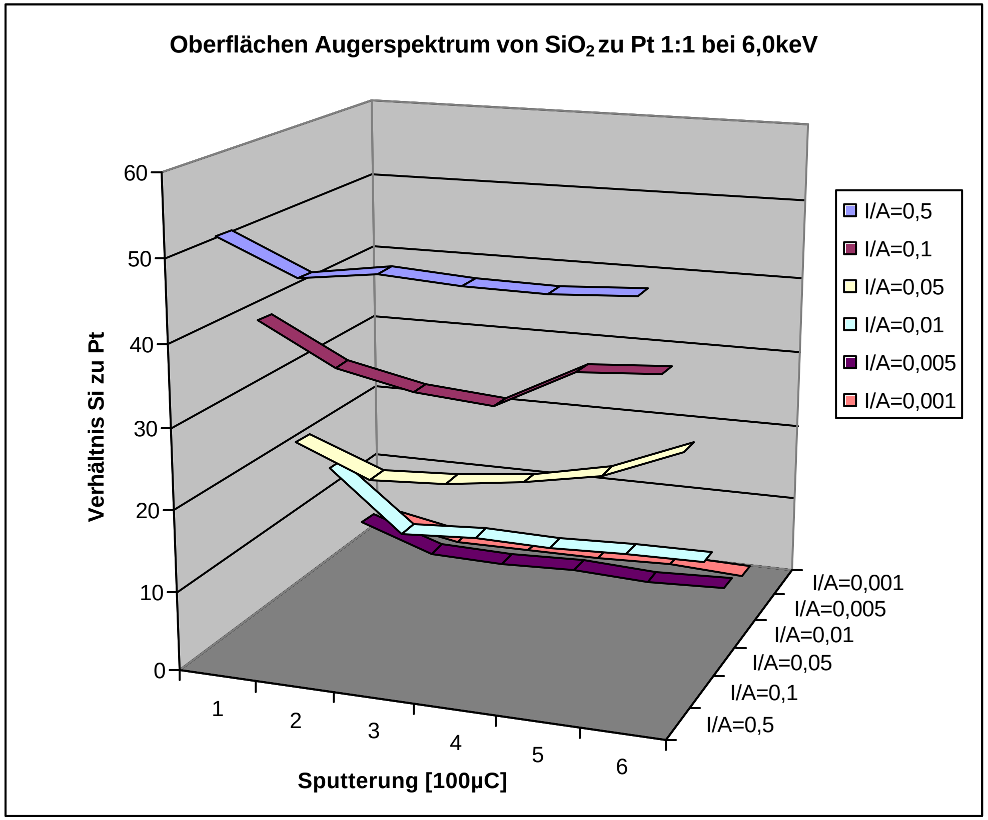


Abb. 7.34 SiO_2/Platin-Verhältnis 1:1 bei 6 keV Ionenenergie

7.1.4 Haftung der hergestellten Schichten

Neben der Herstellung und Größenverteilung der Cluster ist die Haftung der abgeschiedenen Schichten auf das Untergrundmaterial eine wichtige Größe. Voruntersuchungen hatten gezeigt, dass für das System Titan Siliziumdioxid eine Abscheidung mit einem I/A von 0.04 die höchsten Adhäsionswerte aufwies[46]. Als Stempel dienten Aluminiumstempel mit einer Grundfläche von 9 mm^2 zum Kleben diente Folie (3M™ Scotch-Weld™ Structural Adhesive Film AF 191) und Kleber (3M™ Scotch-Weld™ Epoxy Adhesive EC-2086) der Firma 3M. Um Verunreinigungen des Untergrundes weitestgehend auszuschließen, wurden die Proben 5 min in Propanol im Ultraschallbad gereinigt und anschließend im Vakuumschrank bei Raumtemperatur getrocknet. Es wurden jeweils 8 Stempel mit Folie und weitere 8 mit Kleber aufgeklebt. Eine Platin Siliziumdioxidschicht wurde als abgelöst betrachtet, wenn sich die unter dem abgerissenen Stempel befindende Schicht nicht mehr silbern glänzte. Für die Untersuchung der Adhäsion wurden die folgenden Proben verwendet. Im Parameterfeld sind das jeweilige I/A und die Parameter der thermischen Ausheilung angegeben.

<table>
<tr><th rowspan="2">Energie [keV]</th><th colspan="5">SiO_2 / Pt Verhältnis (laut Schwingquarz)</th></tr>
<tr><th>1:8</th><th>1:4</th><th>1:2</th><th>1:1</th><th>2:1</th></tr>
<tr><td rowspan="3">12.0</td><td>0.04 unausgeheilt</td><td rowspan="3"></td><td>0.04 unausgeheilt</td><td rowspan="3"></td><td rowspan="3"></td></tr>
<tr><td>0.04
1h 250°C</td><td>0.04
1h 400°C</td></tr>
<tr><td>0.04
1h 400°C</td><td>0.04
1h 400°C</td></tr>
<tr><td rowspan="3">6.0</td><td rowspan="3">0.5 0.1 0.05, 0.01 0.005</td><td rowspan="3">0.5 0.1 0.05, 0.01 0.005</td><td>0.04 unausgeheilt</td><td rowspan="3">0.5 0.1 0.05, 0.01 0.005</td><td rowspan="3"></td></tr>
<tr><td>0.04
1h 250°C</td></tr>
<tr><td>0.04
1h 400°C</td></tr>
<tr><td rowspan="3">3.0</td><td rowspan="3"></td><td>0.04 unausgeheilt</td><td>0.04 unausgeheilt</td><td rowspan="3"></td><td rowspan="3"></td></tr>
<tr><td>0.04
1h 250°C</td><td>0.04
1h 400°C</td></tr>
<tr><td>0.04
1h 400°C</td><td>0.04
1h 400°C</td></tr>
<tr><td rowspan="4">1.5</td><td rowspan="4"></td><td rowspan="4">0.04</td><td>0.5 0.1 0.05, 0.01 0.005</td><td rowspan="4">0.5 0.1 0.05, 0.01 0.005</td><td rowspan="4">0.5 0.1 0.05, 0.01 0.005</td></tr>
<tr><td>0.04 unausgeheilt</td></tr>
<tr><td>0.04
1h 400°C</td></tr>
<tr><td>0.04
1h 400°C</td></tr>
</table>

Tab 7.16 Ausgewählte Proben für die Adhäsionsmessungen

7.1.4.1 Adhäsionsmesswerte mit Kleber

Als Kleber diente 3M™ Scotch-Weld™ Epoxy Adhesive EC-2086. Es wurden acht Stempel aufgeklebt und abgezogen, um so die Anforderungen der Materialprüfungsanstalt einzuhalten. Es zeigte sich, dass eine mittlere Energie und ein niedriges I/A die besten Adhäsionswerte ergaben. Desweiteren zeigte sich, dass die thermische Ausheilung keinen signifikanten Einfluss auf die Schichthaftung Interessant ist, dass die Adhäsionskraft bei einem I/A von 0.01 die höchsten Werte lieferte. Diese lagen im Bereich von 30-35 N/mm^2 was der maximalen Adhäsionskraft des Klebers entspricht. Eine höhere Adhäsion ist also möglich war aber durch das Messverfahren nicht überprüfbar.

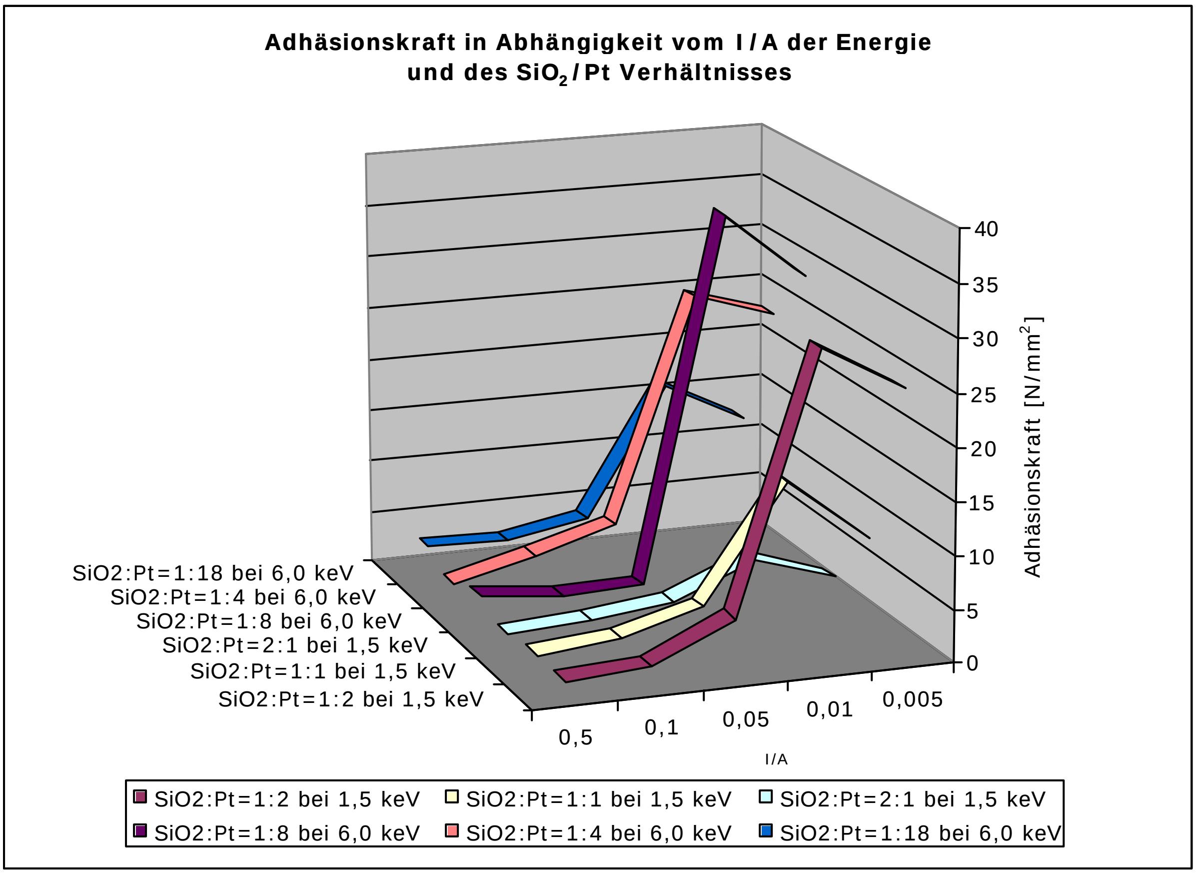


Abb. 7.35 Adhäsionskraft in Abhängigkeit des I/A, der Energie und des SiO2/Pt Verhältnisses

Im Fall der bei 12 keV und einem I/A von 0.04 erzeugten Schicht versagte der Kleber, d.h. die Stempel löste sich ab, ohne dass ein die abgeschiedene Schicht daran haftete. Das wird darauf zurückgeführt, dass sich kaum Platin in der abgeschiedenen Schicht befand. Vorarbeiten[47] hatten gezeigt, dass eine reine Siliziumdioxidschicht für den Kleber ungeeignet ist, so dass keine Messung möglich ist.

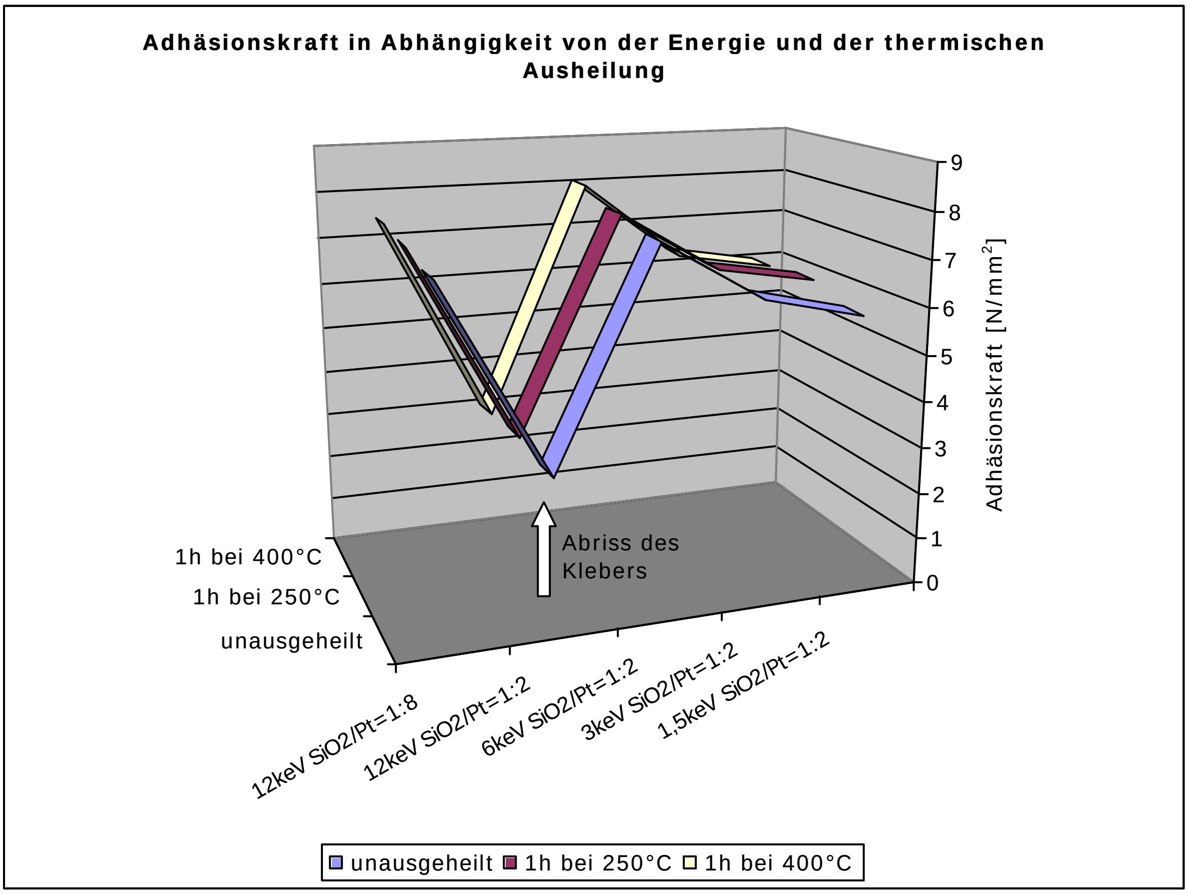


Abb. 7.36 Adhäsionskraft in Abhängigkeit der Energie und der thermischen Ausheilung (I/A=0.04)

7.1.4.2 Adhäsionsmesswerte mit Folie

Als Folie diente 3M™ Scotch-Weld™ Structural Adhesive Film AF 191. Die Werte lagen im Bereich der mit dem Kleber erzielten, waren aber in der Regel etwas höher. Es wurden acht Stempel aufgeklebt und abgezogen, um so die Anforderungen der Materialprüfungsanstalt einzuhalten. Auch hier zeigte sich, dass eine mittlere Energie und ein niedriges I/A die besten Adhäsionswerte ergaben. Diese lagen im Bereich von 30-35 N/mm^2 was der maximalen Adhäsionskraft des Klebers entspricht. Eine höhere Adhäsion ist also möglich war aber durch das Messverfahren nicht überprüfbar.
Auch zeigte die thermische Ausheilung, auch in diesem Fall, keinen signifikanten Einfluss auf die Schichthaftung

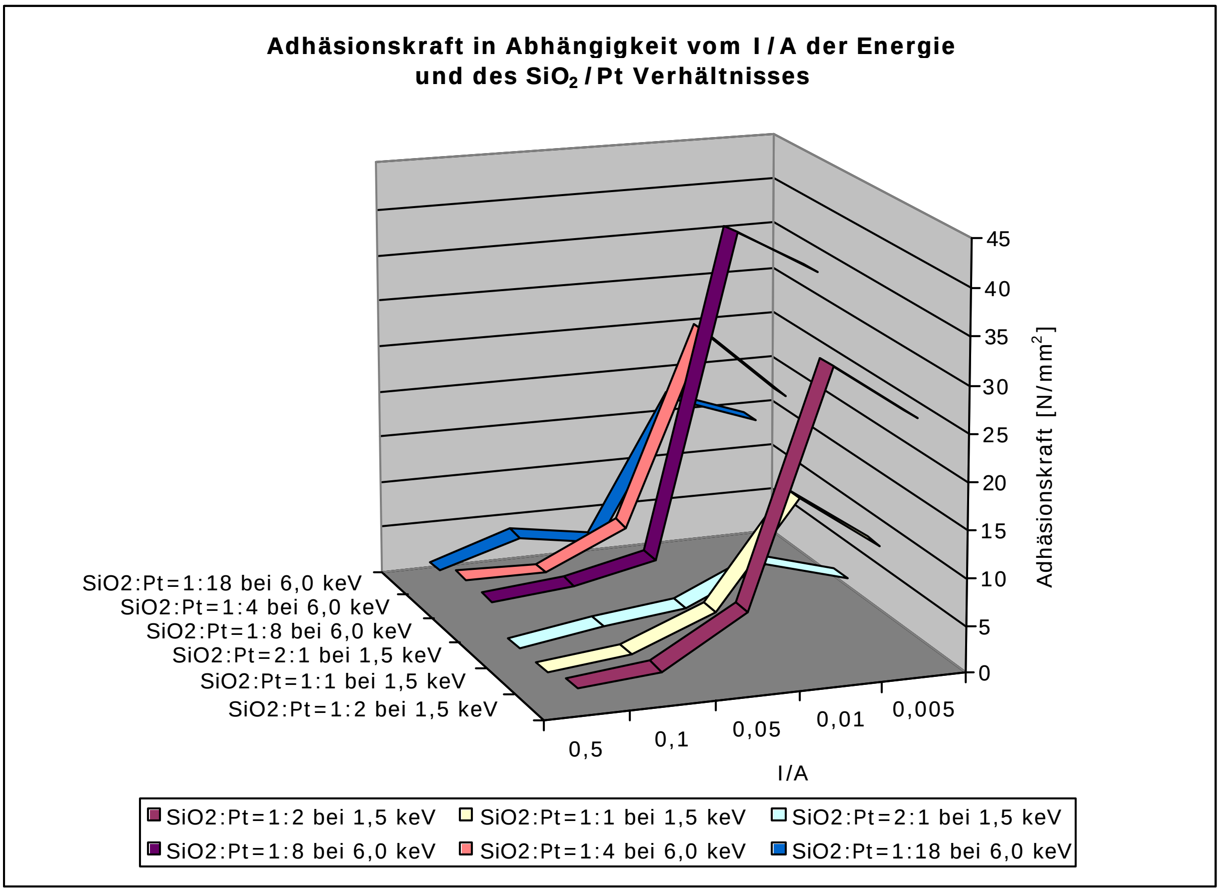


Abb. 7.37 Adhäsionskraft in Abhängigkeit des I/A, der Energie und des SiO2/Pt Verhältnisses

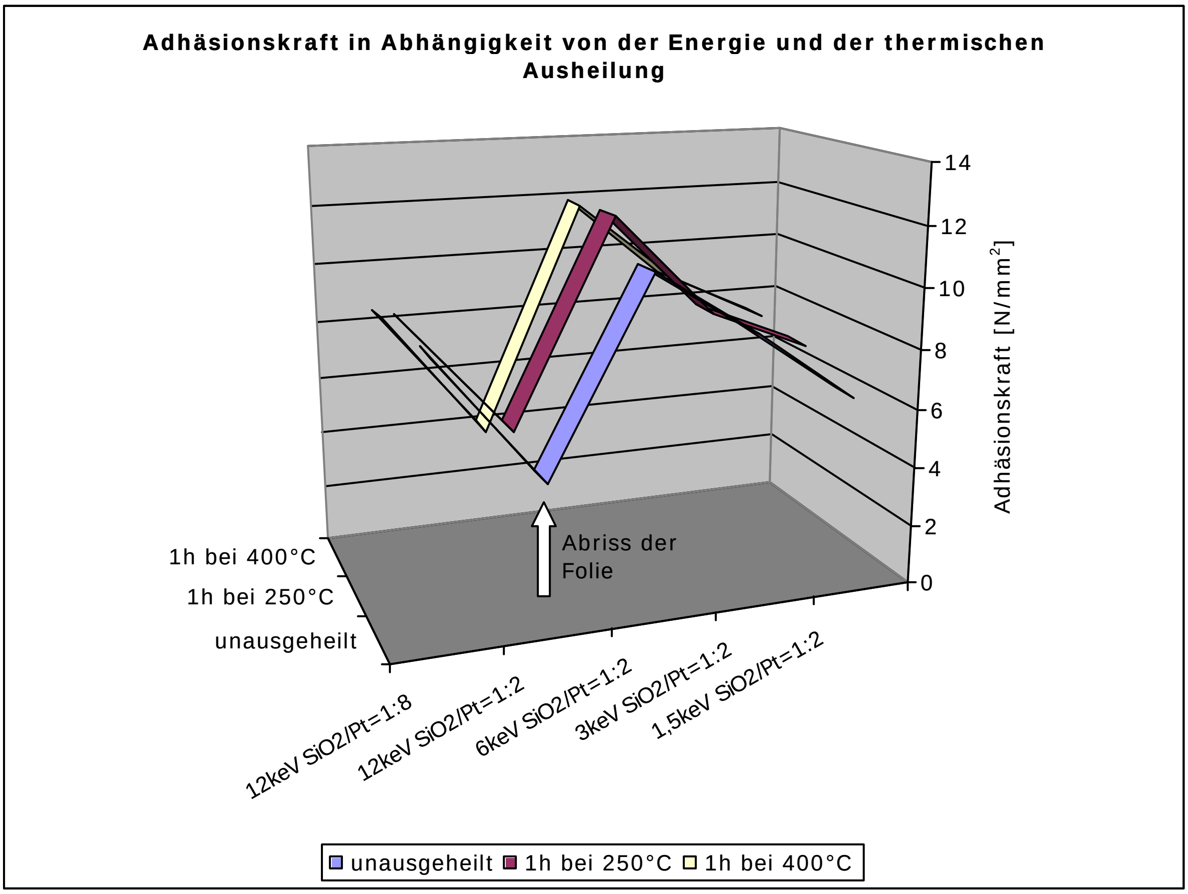


Abb. 7.38 Adhäsionskraft in Abhängigkeit der Energie und der thermischen Ausheilung

Im Fall der erzeugten Schicht bei 12 keV und einem I/A von 0.04 versagte die Folie, d.h. der Stempel löste sich ab, ohne dass ein die abgeschiedene Schicht daran haftete. Auch hier wird dies darauf zurückgeführt, dass sich kaum Platin in der abgeschiedenen Schicht befand.

Die Adhäsionsmessungen zeigten somit, dass haftfeste Schichten bei niedrigen I/A zu erhalten sind. Die besten Haftungswerte erhält man bei einem niedrigen I/A und einer mittleren Extraktionsenergie.

7.2 Fragmentierung komplexer Moleküle und deren Abscheidung

7.2.1 Vorversuche

Es wurden grundsätzliche Untersuchungen zur Fragmentierung komplexer Moleküle durchgeführt:

- Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Filamentstrom und Fragmentierung des Triphenylphosphans erhalten wurde.
- Aufnahme eines Massenspektrums für Triphenylphospan (PPh_3) mit dem System RAH-20
- Abscheidung verschiedener Schichten, die sich durch die Energie des deponierten Ionenstrahls, des PPh_3-Molekülfragments mit einem m/z von 182, unterscheiden
- Aufnahme eines Massenspektrums für Benzol und Untersuchung der Abhängigkeit der Ionenstromstärke von der Extraktionsenergie für das $C_4H_4^+$-Fragment mit dem System RAH-20

Die Schichten wurden zum einen in Jena und zum anderen in Heidelberg abgeschieden. Die Durchführung in Heidelberg zeigte, dass die konzipierte Vakuumkammer gut geeignet für das gewünschte System konditioniert ist.

Zunächst wurde untersucht bei welchen Filamentströmen in der Kaufmanquelle man eine möglichst weitgehende Fragmentierung erhält. Die folgende Abbildung zeigt, dass bei einem Filamentstrom von 3.6 A, so gut wie keine Fragmentierung stattfand, während bei einem Filamentstrom von 3.9 A eine weitaus stärkere Fragmentierung des Triphenylphosphans erfolgt. Die Messung, die in Jena durchgeführt wurde, war durch eine Vielzahl an Aussetzern der AD/DA-Wandlerkarte gekennzeichnet, die für die Messungen in Heidelberg ausgetauscht wurde.

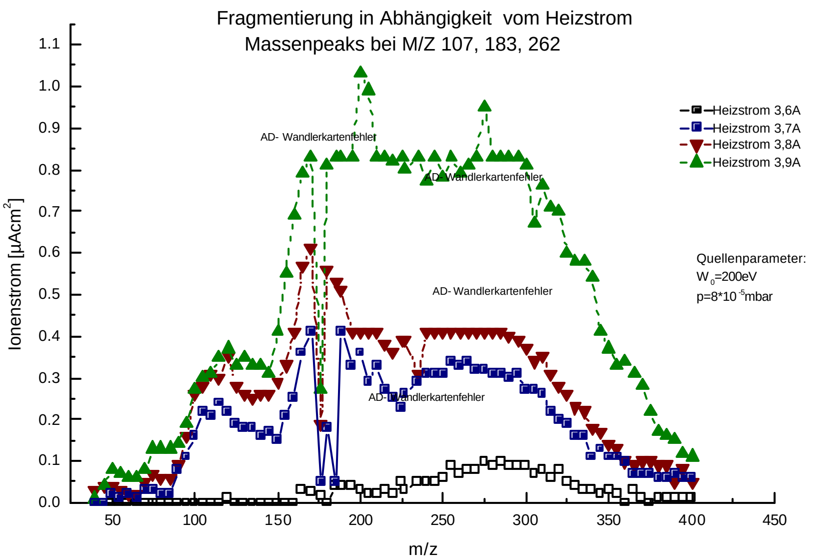


Abb.7.39 Fragmentierung des PPh_3 in Abhängigkeit vom Heizstrom des Filamentes der RAH 20

Da die Kaufmanquelle üblicherweise erst bei Drücken von 10^{-3} mbar zündet, musste man, um den entsprechenden Druck mit PPh_3 zu erreichen, dieses im Anodenraum der Quelle ablagern und mit Hilfe des Filamentes zunächst schmelzen und anschließend verdampfen. Dadurch sind der Schichtdicke Grenzen gesetzt. Diese Notlösung wird zukünftig durch eine beheizte Gaszuleitung ersetzt.

Die folgende Abbildung zeigt den Ionenstrom in Abhängigkeit von der Ionenenergie für die oben beschriebenen zwei Systeme sowie als Vergleich Argon. Im Gegensatz zu Argon zeigte sich, dass die schwereren und voluminösen organischen Fragmente nur eine geringe Abhängigkeit von Extraktionsenergien zeigen, so dass man die Anlage auch bei niedrigen Extraktionsenergieneffektiv betrieben werden kann.

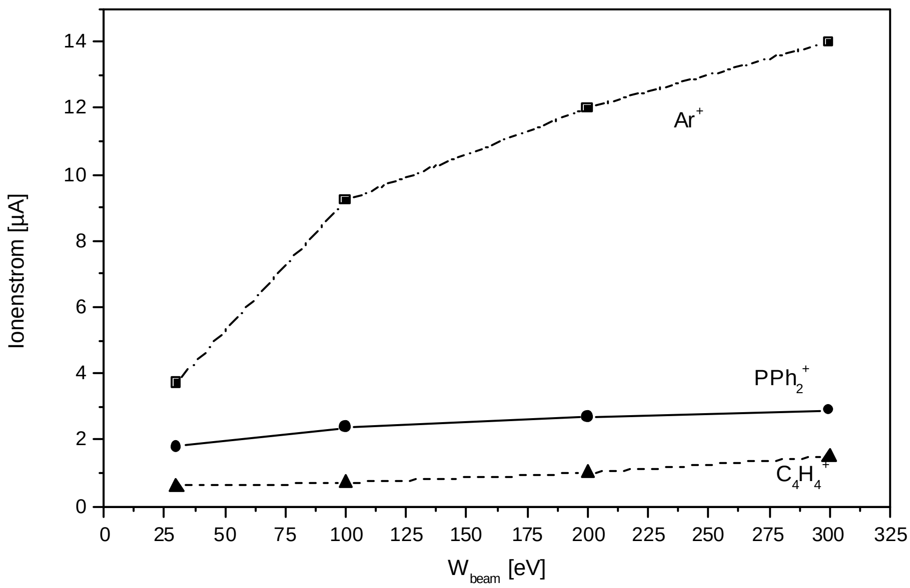


Abb.7.40 Abhängigkeit des massenseparierten Ionenstroms von der Extraktionsenergie

7.2.2. Betrieb mit Triphenylphosphan

Die nachfolgende Abbildung zeigt das durch das RAH-20 System aufgenommene Spektrum von Triphenylphosphan:

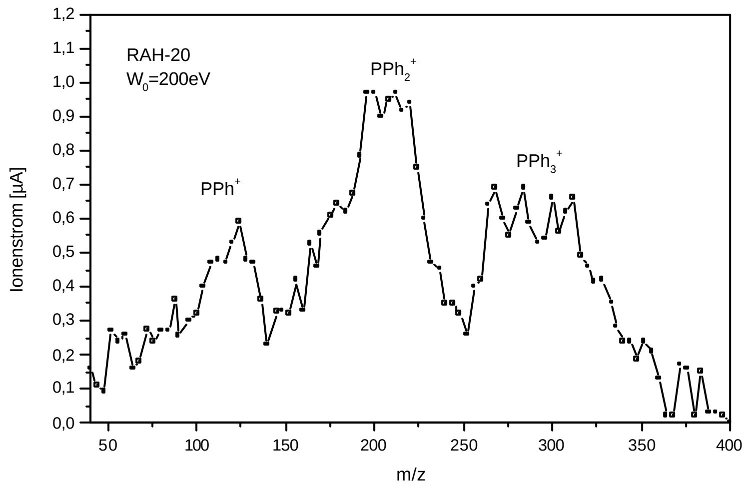


Abb.7.41 Durch das RAH-20 System aufgenommenes Massen-spektrum von PPh_3. W_0=200eV; W_{beam}=300eV

Die Abbildung zeigt die erwarteten Peaks bei m/z = 262 (PPh_3^+), m/z = 182 (PPh_2^+) und m/z = 108 (PPH^+). Der Massenpeak bei m/z = 182 wurde für weitere Untersuchungen ausgewählt da die Ionenstärke für dieses Fragment am höchsten ist.

Es wurden nun Schichten, die dieses Molekülfragment enthalten bei verschiedenen Ionenenergien abgeschieden. Die Vorversuche in Jena lassen vermuten, dass davon ausgegangen werden kann, dass bei höheren Energien (W_{beam}=200 eV) die ankommenden Teilchen zu energiereich sind, um ohne weitere Fragmentierung oder vollständigen Zerfall auf dem Träger deponiert werden zu können. Es wurden daher zwei Schichten, zum einen bei W_{beam}=0-30 eV und zum anderen bei W_{beam}=40-60 eV abgeschieden, wobei der auf die Substratoberfläche ankommende Strom gemessen wurde. Integriert man ihn über die Zeit, so hat man die Gesamtladung der ankommenden Ionen. Geht man davon aus, dass die Ionen einfach geladen sind, so kann man die Anzahl an deponierten Molekülfragmenten abschätzen.

Wie man aus dem nachfolgenden Diagramm entnehmen kann, lässt sich das System bei Energien um die 50 eV weitaus stabiler einstellen als bei Energien um 20 eV. Ein weiterer, die Messung erschwerender Faktor ist die Tatsache, dass die bereits abgeschiedene Schicht isolierend wirkt und somit zum einen die Strom-Zeit-Messung behindert, zum anderen sich Substratoberfläche positiv aufladt, so dass positive Ionen, die sich auf die Substratoberfläche zu bewegen abbremst werden bzw.sich nicht abscheiden lassen.

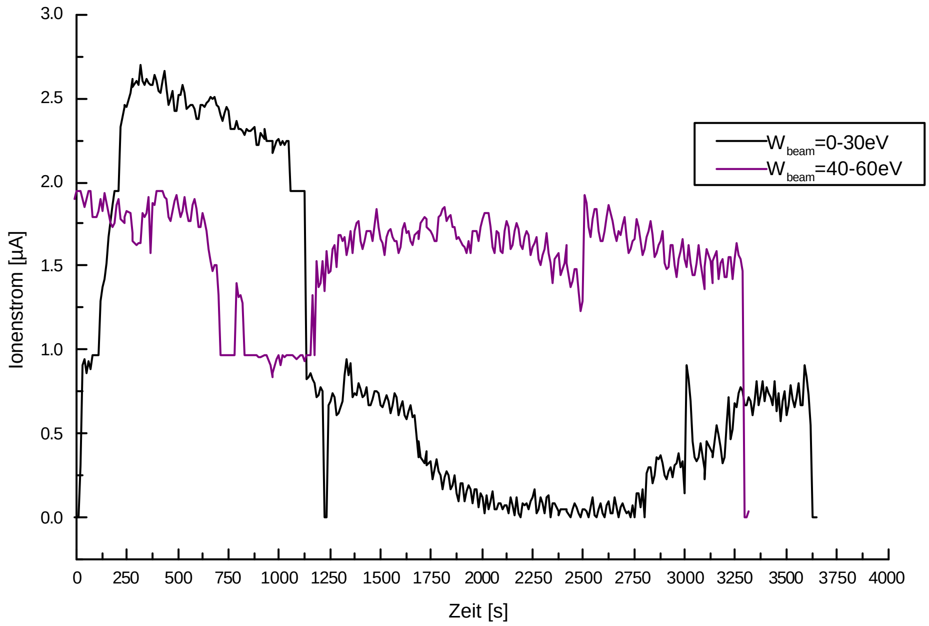


Abb.7.42 Zeitabhängigkeit des Ionenstroms für das PPh_2^+-Molekülfragment in Abhängigkeit von der Ionenbeschleunigung

Zur Schichtdicke wurden folgende grobe Abschätzung gemacht: Ein Monolage adsorbierter Atome hat eine Oberflächendichte von $\approx 10^{15}$ Atome/cm^2. Im Fall des weitaus größeren Diphenylphosphoniumions (PPh_2^+) wurde von einer Oberflächendichte von 10^{14} Teilchen/cm^2 ausgegangen. Bei einer Ionenstromdichte von 1 µA/cm^2 kann man von einer Teilchenzahl von 10^{13} Ionen/cm^2 ausgehen, somit würde eine Monolage in $\approx$10 s abgeschieden. Als weitere Annahme gilt für die Schichtdicke einer Monolage, dass diese in etwa 1nm entspricht. Somit kann innerhalb einer Stunde eine Schicht von 360 nm abgeschieden werden. Da der Gesamtionenstrom aber auf einer Fläche von 5 cm^2 gemessen wurde, kann von einer maximalen Schichtdicke von 72 nm ausgegangen werden. Der hier angegebene Wert gibt nur eine grobe Näherung wieder, da zum einen die Deposition ungeladener Teilchen auf diese Art nicht bestimmt werden kann und zum anderen die Ejektion von Teilchen durch den Einschlag von Ionen bzw. ihr Abdampfen im Vakuum nicht berücksichtigt wurde.

7.2.3 Untersuchung der hergestellten Schichten

Um nähere Informationen über die Zusammensetzung der abgeschiedenen Schicht zu erhalten, wurden IR-Spektren aufgenommen. Die folgenden Abbildungen zeigen die aufgenommenen Spektren. Bei den Spektren handelt es sich um Substraktionsspektren, d.h. vom aufgenommenen Spektrum wird vom Spektrum des Substratuntergrundes, in diesem Fall ein polierter Si-Wafer, abgezogen und somit das Spektrum der reinen, abgeschiedenen Schicht erhalten. Zur Überprüfung der Messgenauigkeit wurde ein Vergleichsspektrum an einer auf dem Si-Wafer abgedeckten und damit nicht bestrahlten Fläche gemacht. Erhalten wurde dabei eine Linie ohne für organische Verbindungen charakteristische Peaks.

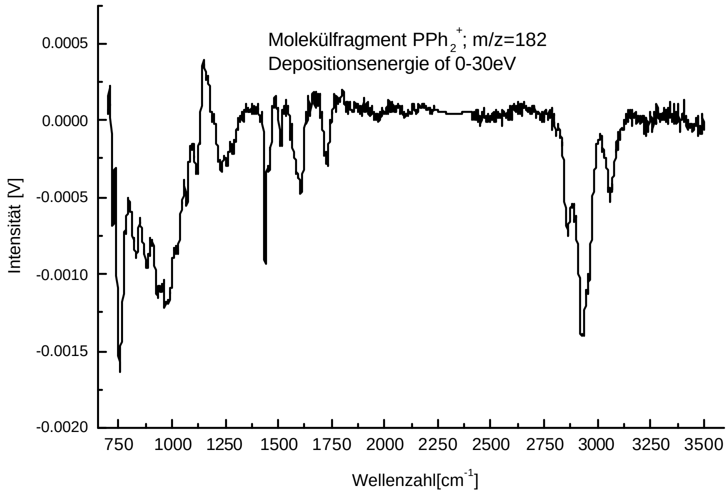


Abb.7.43 IR-Spektrum der bei W_{beam}=0-30eV abgeschiedenen Schicht

Vergleicht man nun die abgeschiedenen Schichten untereinander, so erkennt man, dass die bei einer höheren Strahlenergie abgeschiedenen Schicht die Peaks deutlich breiter sind, was man auf eine, durch die hohe Energie zurückzuführende größere Fragmentierung und Zerstörung der Teilchen beim Auftreffen auf der Substratoberfläche zurückführen kann.

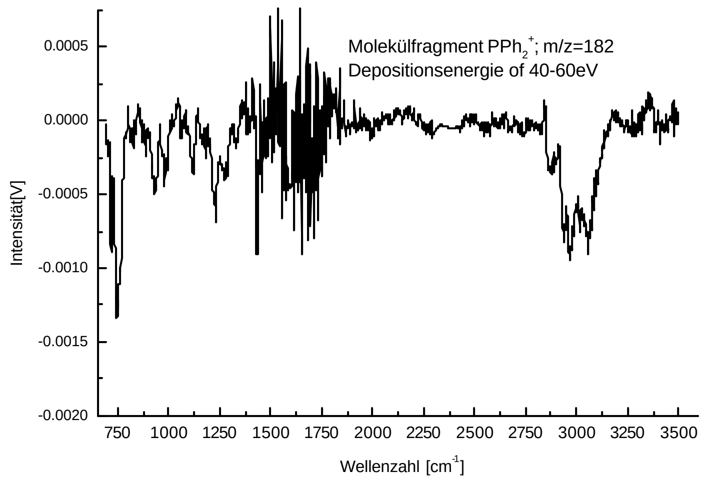


Abb.7.44 IR-Spektrum der bei W_{beam}=40-60eV abgeschiedenen Schicht

Mit Hilfe der Ionenstrahlquelle RAH 20 können somit Fragmente komplexer Moleküle auf eine Oberfläche abgeschieden werden. Allerdings sind die für die Abscheidung relevanter Mengen benötigten Zeiten zu groß, als dass sie im Rahmen der Vorversuche hätten dargestellt werden können.

7.3 Versuche zur chemischen Modifikation von Polymeren mittels der Ionenstrahlquelle MF40

Die Ionenstrahlquelle MF 40 wurde zur chemischen Modifikation von Kunststoffoberflächen mit niederenergetischen Ionenstrahlen verwendet. Als Kunststoff diente **P**oly**E**ther**S**ulfon (PES), das für seine thermische Stabilität seine Steifigkeit, seine mechanische Festigkeit sowie seine guten Isoliereigenschaften bekannt ist. Das PES wurde mit NH_2^+ bzw O_2^+ Ionen bestrahlt, um gegebenenfalls funktionelle Gruppen als potentielle Bindunkspartner in die Oberfläche einzubringen. Dabei wurde sowohl die Ionenenergie als auch die Ionendosis variiert. Die bestrahlten Kunststoffoberflächen wurden zunächst mit Hilfe der Bestimmung des Kontaktwinkels auf die Veränderung der Benetzungseigenschaften der Oberfläche hin untersucht. Die Proben mit den größten Veränderungen wurden mittels XPS genauer auf ihre Oberflächenzusammensetzung hin untersucht. Fernziel ist dabei die chemische Mikrostrukturierung der Oberfläche.

7.3.1 Hergestellte Proben

Pro Versuchsreihe konnten bis zu 5 Kunststoffproben bestrahlt werden. Da Kunststoffe über eine gewisse Inhomogenität ihrer Zusammensetzung und damit ihrer Eigenschaften verfügen wurde dafür gesorgt, dass über eine Blende ein Teil der Kunststoffoberfläche nicht bestrahlt werden konnte. Die Untersuchungen wurden an dieser Grenzelinie zwischen bestrahltem und unbestrahltem Kunststoff durchgeführt, so dass eine gewisse Homogenität gewährleistet werden konnte. Als reaktives Gas wurde Ammoniak oder Sauerstoff verwendet. Die Kunststoffe wurden mit verschiedenen Ionendosen unterschiedlicher Energie bestrahlt. Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht der hergestellten Proben wieder:

Energie [eV]	**Ionendosis [Ionen/cm^2]**							
	Ammoniak				**Sauerstoff**			
50	10^{15}	10^{16}	$5*10^{16}$	10^{17}				
100	10^{15}	10^{16}	$5*10^{16}$	10^{17}	10^{15}	10^{16}	$5*10^{16}$	10^{17}
200	10^{15}	10^{16}	$5*10^{16}$	10^{17}	10^{15}	10^{16}	$5*10^{16}$	10^{17}
400	10^{15}	10^{16}	$5*10^{16}$	10^{17}	10^{15}	10^{16}	$5*10^{16}$	10^{17}

Tab. 7.17 Modifizierung der PES Oberfläche ; Hergestellte Schichten

Mit Sauerstoff konnte kein messbarer bzw. stabiler Ionenstrom bei einer Extraktionsenergie von 50 eV erreicht werden. Vor und nach jeder Bestrahlung wurde der Ionenstrom bestimmt, so dass die Ionendosis mit einer hohen Sicherheit bestimmt werden konnte.

7.3.2 Kontaktwinkelbestimmung

Die Kontaktwinkelmessungen wurden mit bidestilliertem Wasser durchgeführt. Pro Probe wurden 10 Messwerte aufgenommen und der Mittelwert gebildet. Der Kontaktwinkel des unbehandelten Kunststoffs betrug 72°.

Energie [eV]	Kontaktwinkel [°] Ammoniak Ionendosis [Ionen/cm²]				Sauerstoff Ionendosis [Ionen/cm²]			
	10^{15}	10^{16}	$5*10^{16}$	10^{17}	10^{15}	10^{16}	$5*10^{16}$	10^{17}
50	62.9	59	61.4	62	-	-	-	-
100	63	58	65	70	56.5	65	65	65
200	62.7	65	78	91	69.8	68	70	67.5
400	62.8	75	92	109	65	70	72	75

Tab 7.18 Kontaktwinkelbestimmung der hergestellten Proben

Man erkennt, dass im Fall von Ammoniak eine deutliche Veränderung des gemessenen Kontaktwinkels in Abhängigkeit von der Ionendosis zu finden ist. Bei Ionendosen von 10^{15} bis 10^{16} Ionen/cm^2 wird der Kontaktwinkel kleiner als der der unbehandelten Oberfläche. Dies wird auf die Ausbildung einer polareren Oberfläche zurückgeführt. Bei hohen Ionendosen von 10^{16} bis 10^{17} Ionen/cm^2 wird der Kontaktwinkel größer als der der unbehandelten Probe. Im Fall von Sauerstoff zeigte sich, dass keine einheitliche Tendenz der Veränderung des Kontaktwinkels auftrat. Einzig die Probe mit einer Dosis von 10^{15} Ionen/cm^2 wies eine deutliche Erniedrigung des Kontaktwinkels auf. Bereits bei einer erhöhten Ionendosis von 10^{16} Ionen/cm^2 oder einer höheren Extraktionsenergie nahm der Kontaktwinkel zu. Da kein Vergleich der reinen Sputtereffekte möglich ist, die Proben wurden nicht mit einem Edelgas (Neon wegen der ähnlichen Masse) bestrahlt, kann der Anstieg des Kontaktwinkels nicht auf reine Sputtereffekte oder auf eine in der Literatur beschriebene Carbonisierung, zurückgeführt werden.

Eine Erniedrigung des Kontaktwinkels ist auf eine bessere Benetzung der Probenoberfläche und damit auf eine polarere Oberfläche zurückzuführen. Sie tritt erwartungsgemäß bei einer niedrigen Dosis oder einer niedrigen Extraktionsenergie auf. Demgegenüber bedeutet eine Erhöhung des Kontaktwinkels eine schlechtere Benetzung der Oberfläche. Diese wiederum wird auf eine Carbonisierung der Oberfläche zurückgeführt. Hierfür spricht auch die Beobachtung, dass bei hohen Extraktionsenergien und einer hohen Ionendosis eine leichte Graufärbung der Probenoberfläche zu beobachten sind.

Um eine genaue Aussage über die Oberflächenveränderung machen zu können müssen die Proben mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht werden.

7.3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röngenphotolelektronenspektroskopie kann Aufschluss über die chemische Zusammensetzung der untersuchten Oberflächen geben. Mit dieser Methode sollen die durch die Bestrahlung verursachten Veränderung der Oberfläche charakterisiert und beschrieben werden.

Zunächst wurde von unbestrahltem PES Übersichts– und dann Detailspektren aufgenommen. Anschließend wurden Spektren der bestrahlten Proben aufgenommen und damit verglichen. Die Parameter sowie beim Entfalten der Peaks die Peakpositionen und Halbwertsbreiten wurden weitestgehend eingehalten.

Da das Messgerät nur in einem begrenzten Umfang zur Verfügung stand, konnten nicht von allen Proben Spektren aufgenommen werden. Die Auswahl wurde durch die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen bestimmt. Im Falle des Ammoniaks wurde das gesamte Spektrum der aufgetretenen Kontaktwinkel abgedeckt während bei Sauerstoff nur die beiden Extrema berücksichtigt wurden. Der Grund hierfür ist, dass im Fall von Sauerstoff keine eindeutige Tendenz und kein Trend im Fall der Kontaktwinkelmessung auftritt.

Energie [eV]	**Ionendosis [Ionen/cm^2]**							
	Ammoniak				**Sauerstoff**			
50	10^{15}							
100		10^{16}			10^{15}			
200			$5*10^{16}$					
400				10^{17}				10^{17}

Tab 7.19 Die zur Röntgenphotoelektronenspektroskopie ausgewählten Proben

Das Monomergerüst von PES enthält zwölf Kohlenstoffatome (C_a-C_l). Im Spektrum können jedoch nicht alle unterschieden werden, es werden deshalb ähnliche Kohlenstoffatome zusammengefasst.

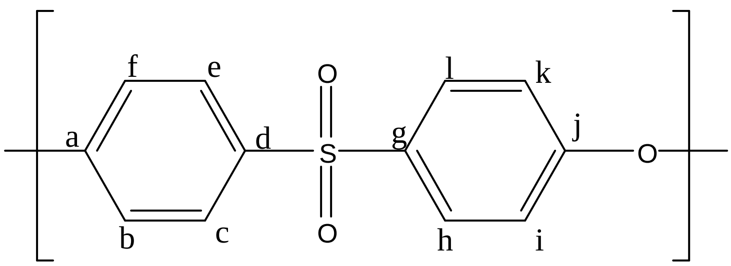


Abb. 7.45 Struktur des PES

Die Atome C_b, C_c, C_e, C_f, C_h, C_i, C_k und C_l haben eine wenig unpolare Bindung und werden zur Gruppe C1 zusammengefasst. Die Atome C_a C_d C_g C_j werden aufgrund ihrer polaren Bindung zur Sulfon- oder Etherbrücke zu der Gruppe C2 zusammengefasst. Wenn sich nun Ammoniak oder Sauerstoff anlagert, sollte die Anzahl an unpolaren Bindungen abnehmen und die an polaren Bindungen zunehmen. Zusätzlich kann, falls sich Bindungen ausbilden, im Fall der Bestrahlung mit Ammoniak ein N 1s Peak erwartet werden und im Falle der Bestrahlung mit Sauerstoff eine Vergrößerung des O1s Peaks. Durch Wasserstoffabspaltung als Folge der Bestrahlung, sollte das Spektrum ebenfalls verändert werden. Die folgenden Abbildungen zeigen die Übersichtsspektren eines unbestrahlten, eines mit Ammoniak bestrahlten und eines mit Sauerstoff bestrahlten PES-Polymeren. Man erkennt das Auftreten eines 1N Peaks im Fall der Bestrahlung mit Ammoniak.

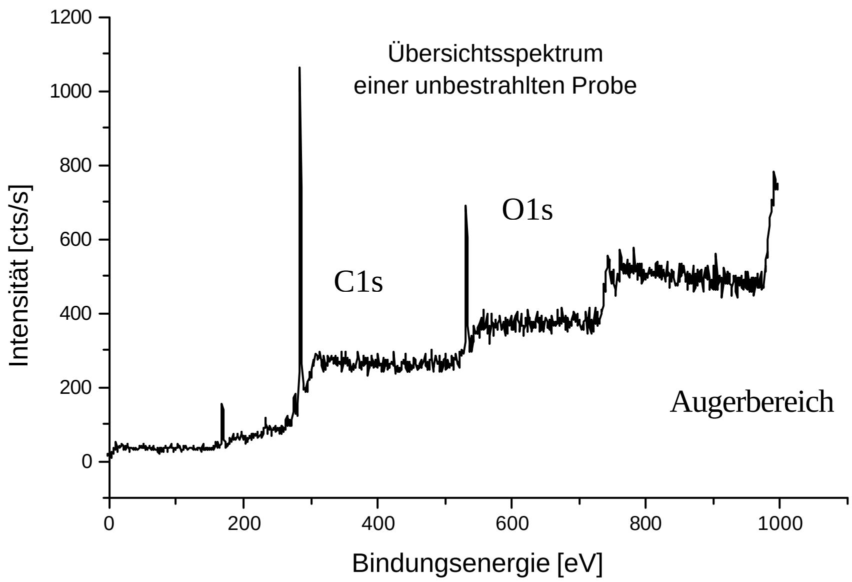


Abb. 7.46 Röntgenphotoelektronen-Übersichtspektrum einer unbestrahlten Probe

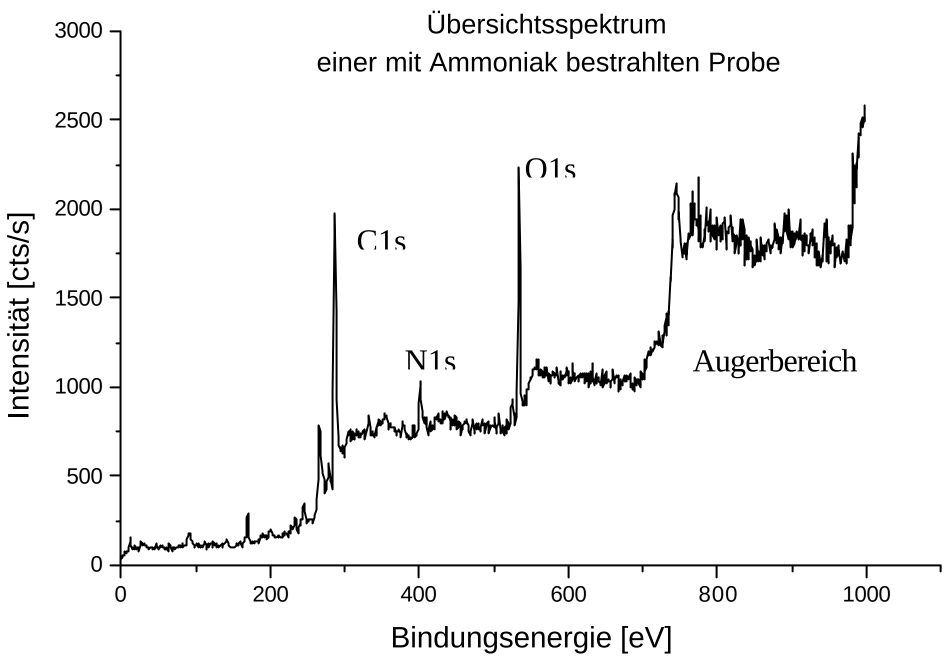


Abb. 7.47 Röntgenphotoelektronen-Übersichtspektrum einer mit Ammoniak bestrahlten Probe

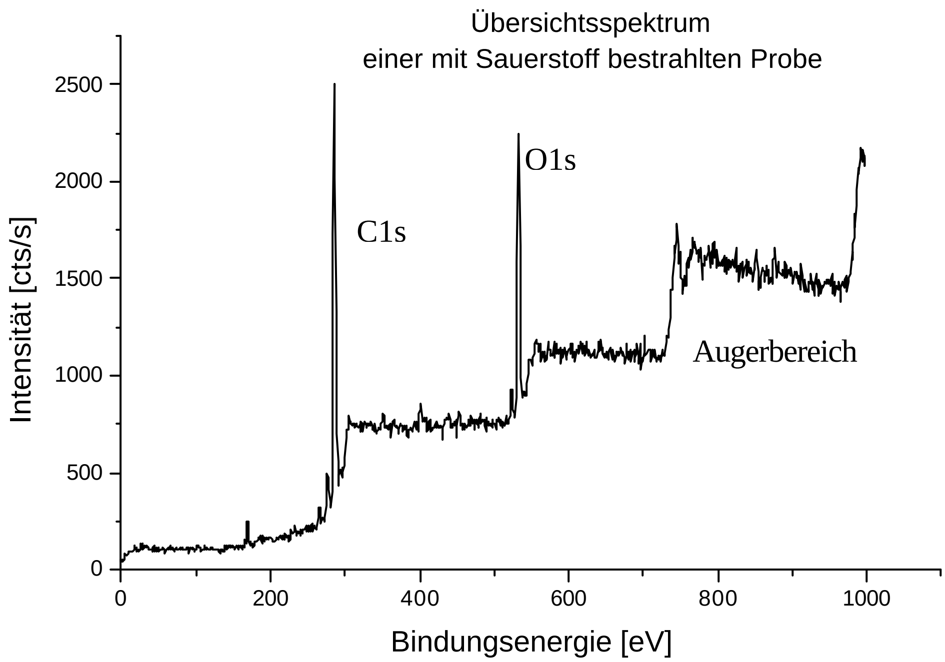


Abb. 7.48 Röntgenphotoelektronen-Übersichtspektrum einer mit Sauerstoff bestrahlten Probe

7.3.3.1 Bestrahlung mit Ammoniak

Gemäß Tabelle 7.19 wurden vier bestrahlte PES Proben mittels XPS untersucht. Da die maximale Eindringtiefe der NH_2^+-Ionen mit maximal 15 nm sehr viel geringer ist als die Probendicke mit etwa 1 mm, ist nicht mit einer deutlichen Verschiebung der Bindungsenergien zu rechnen. Die folgende Abbildung zeigt eine Übersicht des entfalteten N1s Peak.

Man erkennt deutlich die Intensitätszunahme für den Fall der Bestrahlung mit 10^{16} Ionen/cm^2 bei einer Extraktionsenergie von 100 eV gegenüber der Bestrahlung mit 10^{15} Ionen/cm^2 bei einer Extraktionsenergie von 50 eV. Dies korreliert sehr gut mit der Kontaktwinkelmessung die auf eine polarere Oberfläche aufgrund eines kleineren Kontaktwinkels hindeutet.

Ebenso erkennt deutlich die Intensitätsabnahme für den Fall der Bestrahlung mit $5*10^{16}$ Ionen/cm^2 bei einer Extraktionsenergie von 200 eV ebenso wie bei der Bestrahlung mit 10^{17} Ionen/cm^2 bei einer Extraktionsenergie von 400 eV. Auch hier eine gute Korrelation mit der Kontaktwinkelmessung die auf eine unpolarere Oberfläche aufgrund eines höheren Kontaktwinkels hindeutet. Des weiteren sind die N1s Peaks deutlich kleiner als die der Bestrahlung mit 10^{16} Ionen/cm^2 bei einer Extraktionsenergie von 100 eV und der Bestrahlung mit 10^{15} Ionen/cm^2 bei einer Extraktionsenergie von 50 eV.

Diese Beobachtungen werden auf die Zerstörung der Polymerbindungen durch die Abspaltung von Wasserstoff und anderen Gruppen in Folge der Ionenbestrahlung zurückgeführt. Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht der Peakintensitäten wieder. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Werte des N1s Peak zwanzigmal aufsummiert wurden, während die des C1s Peaks nur zweimal aufsummiert wurden. Das heisst, dass das Teilspektrum entsprechend häufig aufgenommen wurde, wodurch der Peak gegenüber dem Grundrauschen erhöht wird. Dies wurde bei der Ermittlung des N1s/C1s Verhältnisses berücksichtigt. Die Bestimmung der Atom% N die in der Oberfläche eingebaut wurden erfolgte aufgrund des N1s/C1s-Verhältnisses. Wenn man davon ausgeht, dass die Kohlenstoffzahl immer gleich bleibt (12 C-Atome pro Monomereinheit), kann so der Atom% Gehalt an Stickstoff bestimmt werden.

Peak	**Peakintensität**			
	10^{15} 50 eV	10^{16} 100 eV	$5*10^{16}$ 200 eV	10^{17} 400 eV
N1s rel	9337.84839	10134.13255	5908.35815	1448.25763
C1s rel	5652.37874	5584.5827	6917.74558	6321.10854
N1s/C1s	0.1652021	0.18146625	0.08540872	0.02291145
Atom%N	7.1	8.05	3.8	1.3

Tab. 7.20 relative N1s C1s Peakintensitäten der mit Ammoniak bestrahlten Proben

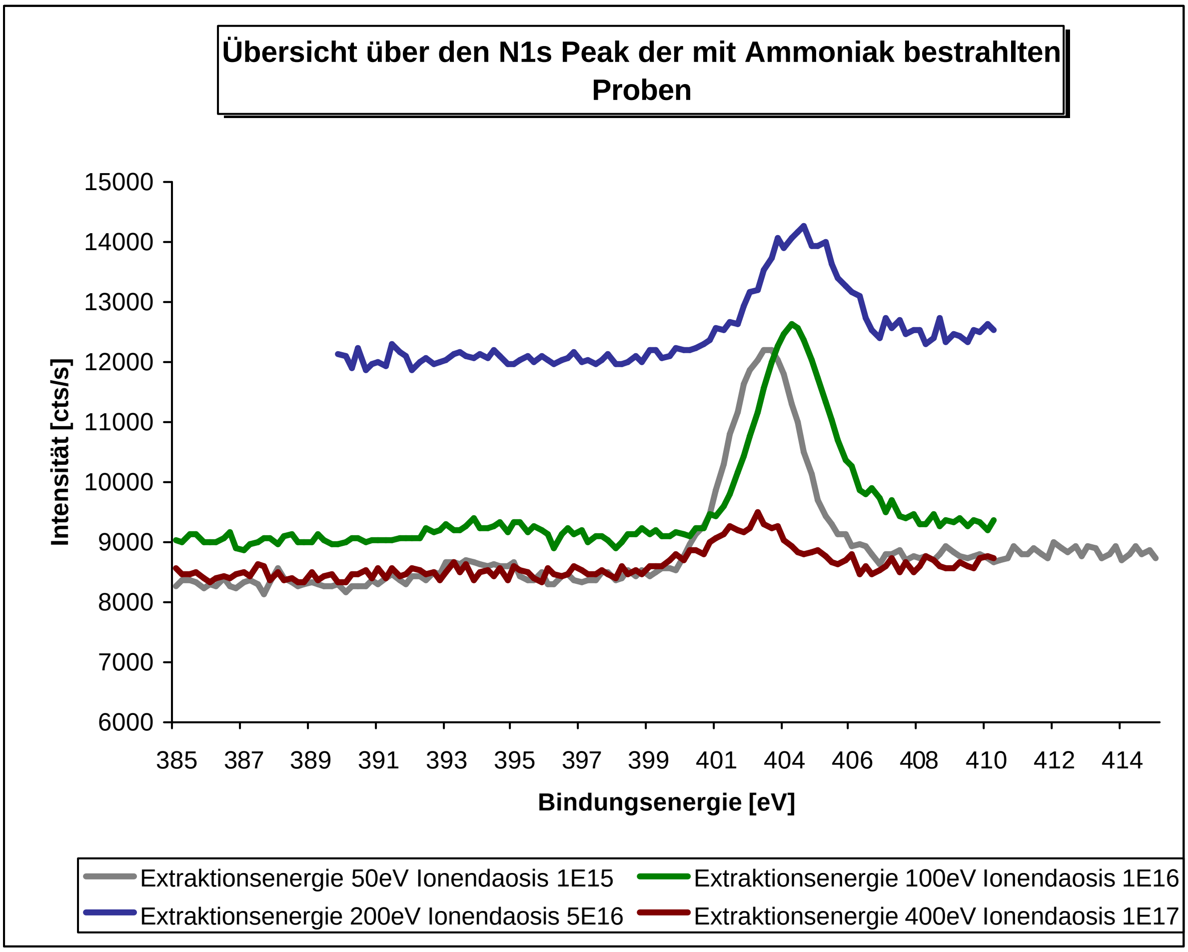


Abb. 7.49 Graphische Übersicht der relativen N1s Peakintensitäten der mit Ammoniak betrahlten Proben

7.3.3.2 Bestrahlung mit Sauerstoff

Gemäß Tabelle 7.19 wurden zwei bestrahlte PES Proben mittels XPS untersucht. Da die maximale Eindringtiefe der Sauerstoff-Ionen mit ca. 10nm sehr viel geringer als die Probendicke mit etwa 1mm ist, ist nicht mit einer Verschiebung der Bindungsenergien zu rechnen.

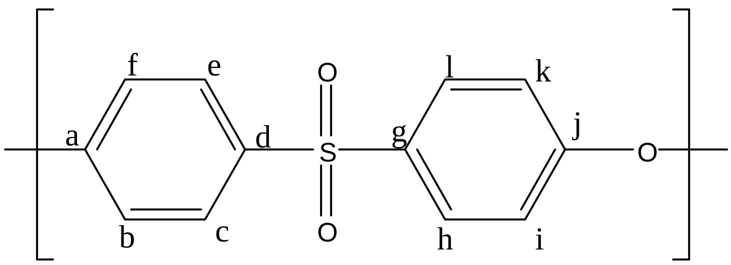
Interessant ist bei der Bestrahlung mit Sauerstoff, dass bei der Kontaktwinkelmessung nur im Fall der Bestrahlung mit 10^{15} Ionen/cm^2 und der kleinsten Extraktionsenergie von 100eV eine relativ deutliche Erniedrigung des Kontaktwinkels zu beobachten ist. Diese Beobachtungen werden auf die Zerstörung der Polymerbindungen durch die Ionenbestrahlung zurückgeführt. Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht der Peakintensitäten wieder. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Werte des O1s Peak dreimal aufsummiert wurden, während die des C1s Peaks nur zweimal aufsummiert wurden. Dies wurde bei der Ermittlung des O1s/C1s Verhältnisses berücksichtigt.

Peak	Peakintensität		
	10^{15} 100eV	10^{17} 400eV	unbestrahlt
O1s rel	6245.30543	3387.1977	2267.11685
C1s rel	6917.74558	6973.53921	3514.87534
O1s/C1s	0.60186327	0.32381431	0.430004221

Tab. 7.21 relative O1s C1s Peakintensitäten der mit Sauerstoff bestrahlten Proben

Man erkennt deutlich den höheren Sauerstoffgehalt der Probe, die mit Sauerstoffionen einer Dosis von 10^{15} Ionen/cm^2 und einer Energie von 100 eV bestrahlt wurde. Im Fall der Bestrahlung mit Sauerstoffionen einer Dosis von 10^{17} Ionen/cm^2 bei einer Energie von 400 eV sinkt der Sauerstoffgehalt sogar unter dem Wert der unbestrahlten Probe. Dies wird auf die Folgen von Bindungsbrüchen und Ausgasung zurückgeführt.

Zur genaueren Untersuchung werden nun die aufgefalteten C1s und O1s Spektren der unbehandelten mit der der mit einer Dosis von 10^{15} Ionen/cm^2 bei 100 eV Energie verglichen.
Zum besseren Verständnis nochmals die Strukturformel der PES Monmereinheit



Die Atome C_b, C_c, C_e, C_f, C_h, C_i, C_k und C_l haben eine relativ unpolare Bindung und werden zur Gruppe C1 zusammengefasst. Sie bilden den Peak bei 287.8 eV. Die Atome C_a C_d C_g C_j werden aufgrund ihrer polaren Bindung zur Sulfon oder Etherbrücke zu der Gruppe C2 zusammengefasst.

Sie bilden den Peak bei 289.4 eV. Der Gruppe C3 entspricht der Peak bei 291.2 eV. Sie enthält den Shake-Up-Satelliten des π-π* Übergangs. Die nachfolgende Abbildung zeigt den entfalteten C1s Peak der unbestrahlten Probe.

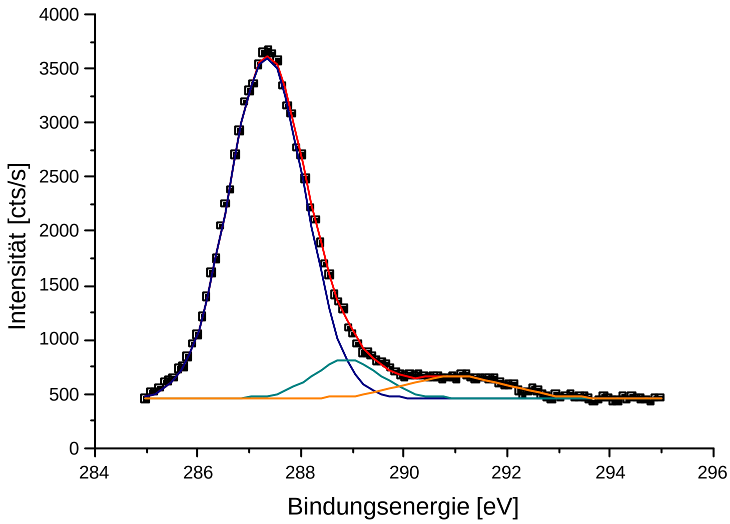


Abb. 7.50 entfalteter C1s Peak der unbestrahlten PES Probe

Peak	Position	Fläche	Breite [eV]	Fläche [%]
C1	287.8	2441.3	1.5816	84.9
C2	289.4	233.63	1.5551	8.2
C3	291.2	198.25	1.6375	6.9

Tab 7.22 Vergleich des entfalteten C1s Peaks für die unbehandelte PES Probe

Vergleicht man nun diese Ergebnisse mit denen der Probe, die mit Sauerstoffionen einer Dosis von 10^{15} Ionen/cm^2 und einer Energie von 100 eV bestrahlt wurde, so stellt man fest, dass der C1 Peak bei der bestrahlten Probe leicht abnimmt während der C2 Peak ein gegensätzliches Verhalten zeigt. Dies kann man auf die während der Bestrahlung stattfindenden Anlagerung von Sauerstoff an des Kohlenstoffgerüst zurückführen. Ebenso spricht hierfür die ebenfalls etwas gesteigerte Intensität des C3 Peaks, da das π-π* System nicht zerstört zu sein scheint. Dieses Ergebnis wird darauf zurückgeführt, dass das π-System gegenüber Strahlenschäden im Vergleich zu Einfachbindungen stabiler ist.

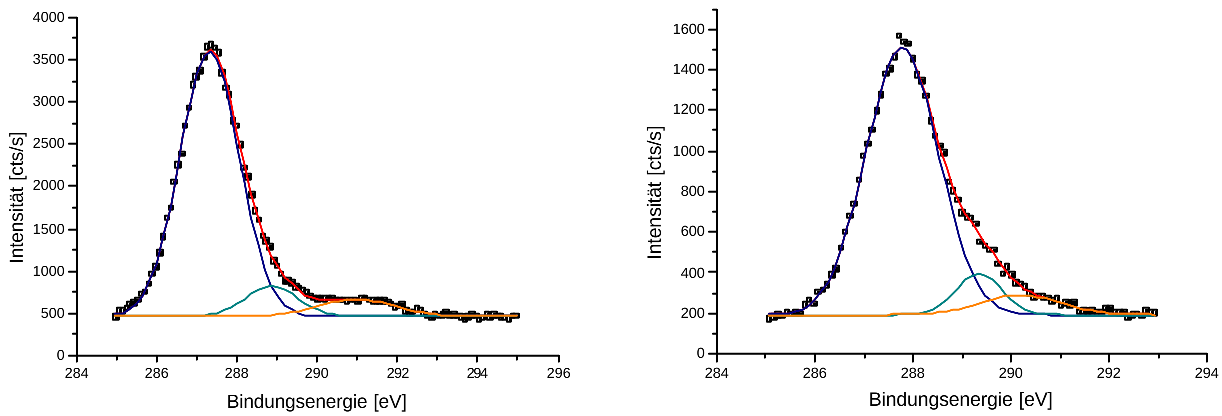


Abb. 7.51 entfalteter C1s Peak der unbehandelten PES Probe (links) mit der mit 10^{15} Ionen/cm^2 bei 100eV bestrahlten PES Probe (rechts)

Peak	Position	Fläche	Breite [eV]	Fläche [%]
C1	287.80	5330.9	1.5816	79.8
C2	289.36	876.25	1.5551	13.1
C3	290.22	473.86	1.6375	7.1

Tab 7.22 Vergleich des entfalteten C1s Peaks für die mit 10^{15} Ionen/cm^2 bei 100eV bestrahlten PES Probe

Einen weiteren Hinweis auf die Ausbildung von C-O-H Bindungen findet man in der Auswertung der entfalteten Spektren des Sauerstoffpeaks. Der Sauerstoffpeak kann bei der vorliegenden Substanz grundsätzlich aus drei Teilpeaks zusammensetzen. Zum einen dem O1 Peak, der die S=O Bindung charakterisiert, zum anderen dem C2 Peak der Etherbindung bzw. der C-O Bindung des angelagerten Sauerestoffs und der C3 Peak der O-H Bindung. Leider lassen sich aus den Daten keine eindeutigen Schlüsse ziehen, allerdings ist ein Wachstum des O3 Peaks zu beobachten.

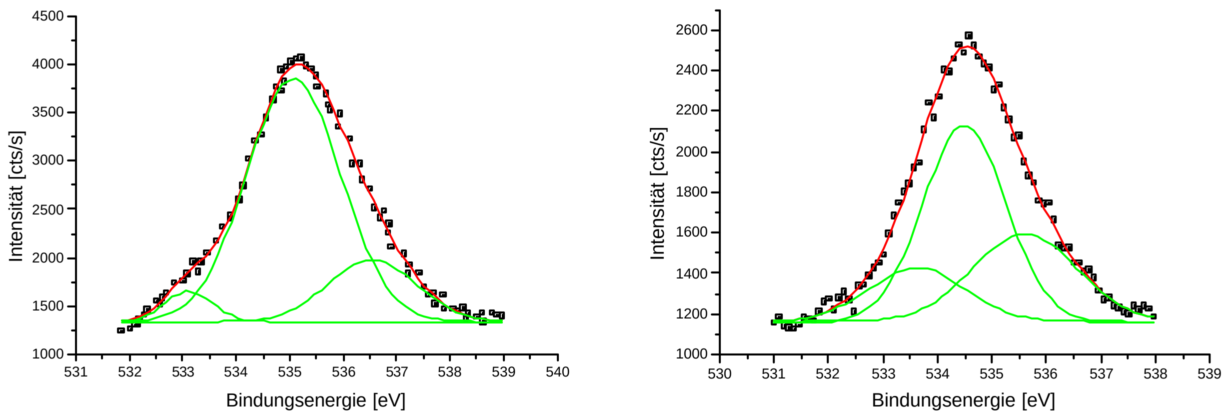


Abb. 7.52 entfalteter O1s Peak der unbehandelten PES Probe (links) mit der mit 10^{15} Ionen/cm^2 bei 100eV bestrahlten PES Probe (rechts)

Unbestrahlte Probe				
Peak	Position	Fläche	Breite [eV]	Fläche [%]
O1	533.15	395.86	1.6253	5.4
O2	535.00	4727.5	1.5551	65.0
O3	536.20	2159.2	1.6375	29.6
bestrahlt mit Sauerstoffionen einer Dosis von 10^{15} Ionen/cm^2 und einer Energie von 100 eV				
Peak	Position	Fläche	Breite [eV]	Fläche [%]
O1	533.15	1038.8	1.8816	33.2
O2	535.00	1837.0	1.5551	33.3
O3	536.20	586.8	1.6375	33.4

Tab 7.23 Vergleich des entfalteten O1s Peaks für die unbestrahlte und die mit 10^{15} Ionen/cm^2 bei 100eV bestrahlte PES Probe

8 Zusammenfassende Diskussion

Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit war die gezielte Modifikation von Oberflächen durch Einsatz von Ionenbestrahlung. Dabei wurden zunächst die Bedingungen untersucht, unter denen sich an Oberflächen von Isolatoren Platinnanocluster bilden und anschließend die Modifikation einer Polymeroberfläche bei Bestrahlung mit niederenergetischen Reaktivgasionen.

8.1 Herstellung von Platinnanocluster

Bei der Bestimmung der Parameter unter denen sich Platinnanocluster bilden, zeigte sich im Ergebnis, dass das I/A-Verhältnis (Ionen zu Atomen) einen weitaus größeren Einfluss auf die Clusterbildung hatte als die Ionennergie. Zum einen kann man also die Clusterbildung bei einer bestimmten Energie einstellen, zum anderen lässt sich dann durch die Variation des I/A die Clustergröße variieren. Der Einfluss des I/A ist dabei deutlich größer als der der Temperatur beim thermischen Ausheilen der Proben. Für niedrige Energien oder aber kleine SiO_2/Pt-Verhältnisse war keine thermische Ausheilung zur Bildung von Clustern nötig. Bei höheren Energien und einem relativ hohen SiO_2/Pt-Verhältnis musste allerdings thermisch ausgeheilt werden um Cluster zu erhalten, und zwar um so höher und länger, je höher die Ionenenergie beim IBAD-Prozess war. Bei niedrigerer Ausheilungstemperatur (250°C) war die Clustergröße relativ klein (100 nm), und stieg bei höherer Temperatur (400°C) auf bis zu 2 µm an. Bei längerer Ausheilungsdauer (4 h) bildeten sich aus den Clustern Nadeln. Durch Variation des I/A konnte sowohl die Clustergröße als auch die Clusterdichte bei einer gegebenen Energie variiert werden. Dabei lässt sich die Aussage treffen, dass, je höher die Energie umso kleiner das I/A sein muss um Cluster überhaupt auftreten zu lassen. Bilden sich bei einer gegebenen Ionenenergie Cluster, so kann durch Verkleinerung des I/A die Clusterdichte und -größe erhöht werden. Dabei steigt zunächst die Clusterdichte, wobei kleinere Cluster auftreten. Erniedrigt man das I/A weiter, dann werden die Cluster größer. Die Größenverteilung variiert zwischen 20-500nm. Desweiteren zeigt sich eine Abhängigkeit zwischen I/A und der Abweichung in der Clustergröße. So is die Abweichung in der Clustergröße bei einem hohen I/A (>0.1) ebenfalls hoch. Sie wird mit kleiner werdendem I/A (<0.05) immer geringer, so dass man sogar von einer einheitlichen Clustergröße sprechen kann (I/A=0.005).

Natürlich wurde auch versucht Platincluster durch reines Aufdampfen herzustellen. Allerdings war die Haftung der Schicht dabei so gering, dass ein zerstörungsfreier Transport zur Charakterisierung nicht gewährleistet war.

Auch der Versuch Cluster durch Ionenmischen vorher aufgedampfter, dünner Platinschichten von 5-15 nm Dicke bei 12 keV und 6 keV Bestrahlungsenergie auf Siliziumdioxidschichten herzustellen schlug fehl. In der Regel war selbst nach kurzen Betrahlungen (50-500 µC) die Schicht abgelöst. Gründe hierfür sind die geringe Haftung von Platin auf der Siliziumdioxidschicht sowie das komplette Wegsputtern der Platinschicht.

Untersuchungen zur Haftfestigkeit der IBAD Platinnanoclusterschicht auf der Siliziumdioxidschicht zeigten ein Maximum der Haftfestigkeit bei einem I/A von 0.01. Dies war

unabhängig von der eingesetzten Energie. Bei hohen I/A und hohen Energien kann es zu einem Abreißen des Stempels ohne Abzug der Schicht kommen. Dies wird auf das Fehlen von Platin infolge von Sputtern zurückgeführt.

8.2 Abscheidung komplexer Moleküle

Weiterhin wurden grundsätzliche Untersuchungen zur Fragmentierung komplexer Moleküle mittels der Niederenergieionenstrahlquelle RAH 20 durchgeführt. Hierzu zählen die Aufnahme eines Massenspektrums für Triphenylphosphan (PPh_3) und Untersuchung der Abhängigkeit der Ionenstromstärke von der Extraktionsenergie für das PPh_2^+-Fragment mit dem System RAH-20.

Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist mit Hilfe der Ionenstrahlquelle RAH 20 Fragmente komplexer Moleküle auf einer Oberfläche abzuscheiden. Allerdings sind die für die Abscheidung relevanter Mengen benötigten Zeiten zu groß als dass sie im Rahmen der Zeit die uns die Quelle zur Verfügung stand, hätten dargestellt werden können. Dagegen sollten Oberflächenreaktionen an den abgeschiedenen Fragmenten möglich sein

8.3 Modifikation von Polymeren durch Reaktivionenbeschuss

Desweiteren wurde die Oberflächenmodifikation von Polyethersulfon durch Beschuss mit mit NH_2^+ bzw. O_2^+ Ionen untersucht. Dabei variierte die Ionenenergie im Falle von Ammoniak von 50 eV bis 400eV und im Falle von Sauerstoff von 100 eV bis 400 eV. Die Ionendosis variierte von 10^{15} bis 10^{17} Ionen/cm^2. Die modifizierten Oberflächen wurden zunächst mit dem Kontaktwinkelverfahren bezüglich ihrer Benetzbarkeit untersucht. Es zeigte sich, dass im Fall von Ammoniak eine deutliche Veränderung des gemessenen Kontaktwinkels in Abhängigkeit von der Ionendosis zu finden ist. Bei Ionendosen von 10^{15} bis 10^{16} Ionen /cm^2 wird der Kontaktwinkel kleiner als der der unbehandelten Oberfläche. Dies wird auf die Ausbildung von polareren Anteilen der Oberfläche zurückgeführt. Bei hohen Ionendosen $5*10^{16}$ bis 10^{17} Ionen/cm^2 wird der Kontaktwinkel größer als der der unbehandelten Probe. Dies wird auf Wasserstoffabspaltung und Vernetzung innerhalb des Polymeren sowie einer Carbonisierung bei höheren Energien zurückgeführt. Im Fall von Sauerstoff zeigte sich, dass so starke Tendenz der Veränderung des Kontaktwinkels auftrat. Auch dies wird auf Wasserstoffabspaltung und Vernetzung innerhalb des Polymeren sowie einer Carbonisierung bei höheren Energien zurückgeführt.

Um eine genauere Aussage über die Oberflächenveränderung machen zu können, wurden Röntgenphotoelektronenspektren aufgenommen. Problematisch war es dabei, als Folge von Ausgasung des Kunststoffs, den für die Messung notwendigen Druck zu erhalten. Bei den XPS-Messungen bestätigte sich dann der bei den Kontaktwinkeln festgestellte Trend. Der höchste Anteil an eingebauten N-Atomen wies die Probe mit einer Ionendosis von 10^{16} Ionen/cm^2 auf, dicht gefolgt von der mit 10^{15} Ionen/cm^2. Demgegenüber wiesen die Proben mit einer höheren Extraktionsenergie deutlich weniger N-Gehalt auf. Hierbei zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit von der Ionenenergie sowie der Ionendosis. Bei der Bestrahlung mit Sauerstoff lässt nur die Probe mit der geringsten Ionendosis auf eine Einlagerung von Sauerstoff in das Kohlenstoffgerüst schließen, allerdings lässt

sich hieraus keine eindeutige Aussage über die Menge des eingelagerten Sauerstoffs machen. Dies wird auf die Folgen von Bindungsbrüchen und Ausgasung von Sauerstoff und Wasserstoff zurückgeführt. Hierfür spricht die ebenfalls etwas gesteigerte Intensität des C3 Peaks, da das π-π* System nicht zerstört zu sein scheint. Dieses Ergebnis wird darauf zurückgeführt, dass das π-System gegenüber Strahlenschäden generell im Vergleich zu Einfachbindungen stabiler ist.

Wichtigstes Ergebnis dieser Untersuchungen war, dass sich bei geeigneter Wahl der Bedingungen reaktive, auf niedrige Energien beschleunigte Ionen chemisch an ein Polymer anlagern können. Diese reaktiven Gruppen stehen dann für Oberflächenreaktionen mit gasförmigen Reaktionspartnern zur Verfügung. Da es einfach ist, die Reaktivionen mit Hilfe von Masken strukturiert aufzubringen, ergibt sich die Möglichkeit einer chemischen Mikrostrukturierung im Bereich um 100 nm .

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt habe.

Heidelberg, den 23.10.2001 ________________________________

Dietmar Harald Muck

Technischer Anhang

Betriebsanleitung für die Ionenstrahlquelle MF-IS 40

Einsatzbereiche und funktionsweise der Ionenstrahlquelle MF-IS 40

Einsatzbereiche

Die Ionenstrahlquelle MF-IS 40 kann für alle Ionenstrahlätz- und Ionenstrahlrepositionsverfahren eingesetzt werden. Anwendungsbeispiele sind:

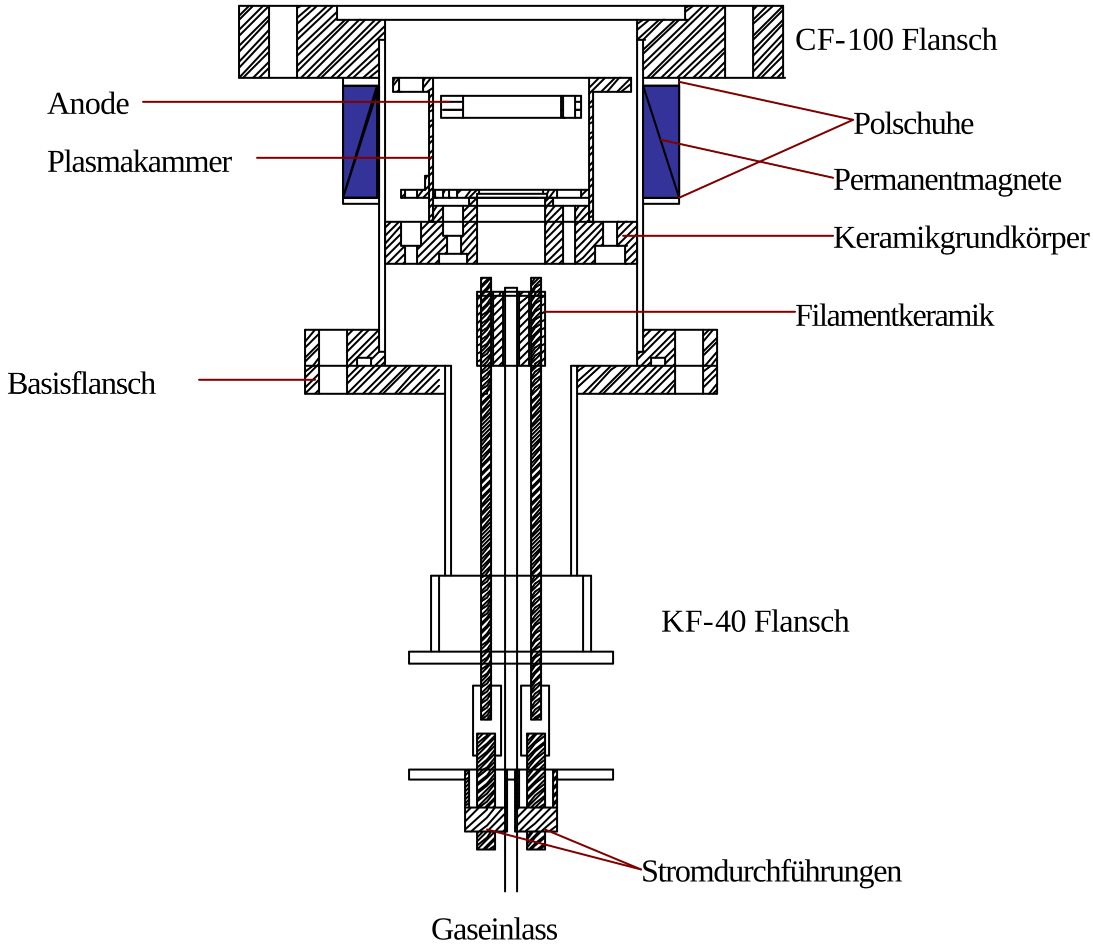
- Ionenstrahlätzen mit Inert- und Reaktivgasen
- Ionenstrahlsputtern und ionenstrahlgestützte Beschichtungsverfahren
- Ionenstrahlreinigungsprozesse.

Durch die Glühkathode, gibt es Einschränkungen beim Betrieb mit reaktiven Gasen, die sich jedoch hauptsächlich in einer Verringerung der Standzeit gegenüber dem Betrieb mit Inertgasen äußern.

Baugruppen der Ionenstrahlquelle

1. **Entladungskammer**, die den Anodenring und den Kathodeneinsatz mit der Glühkathode enthält
2. **Gittersystem** zur Extraktion der Ionen aus dem Plasma sowie deren Beschleunigung und Formierung als Strahl.
3. **Quellenmantel** mit den Polschuhen der Permanentmagneten
4. **Filament- und Gaseinlasssockel**

Der Aufbau der Ionenstrahlquelle ist aus der folgenden Abbildung ersichtlich. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Stromdurchführungen und die Quellenhalterung auf dem Basisflansch und das Gittersystem weggelassen.

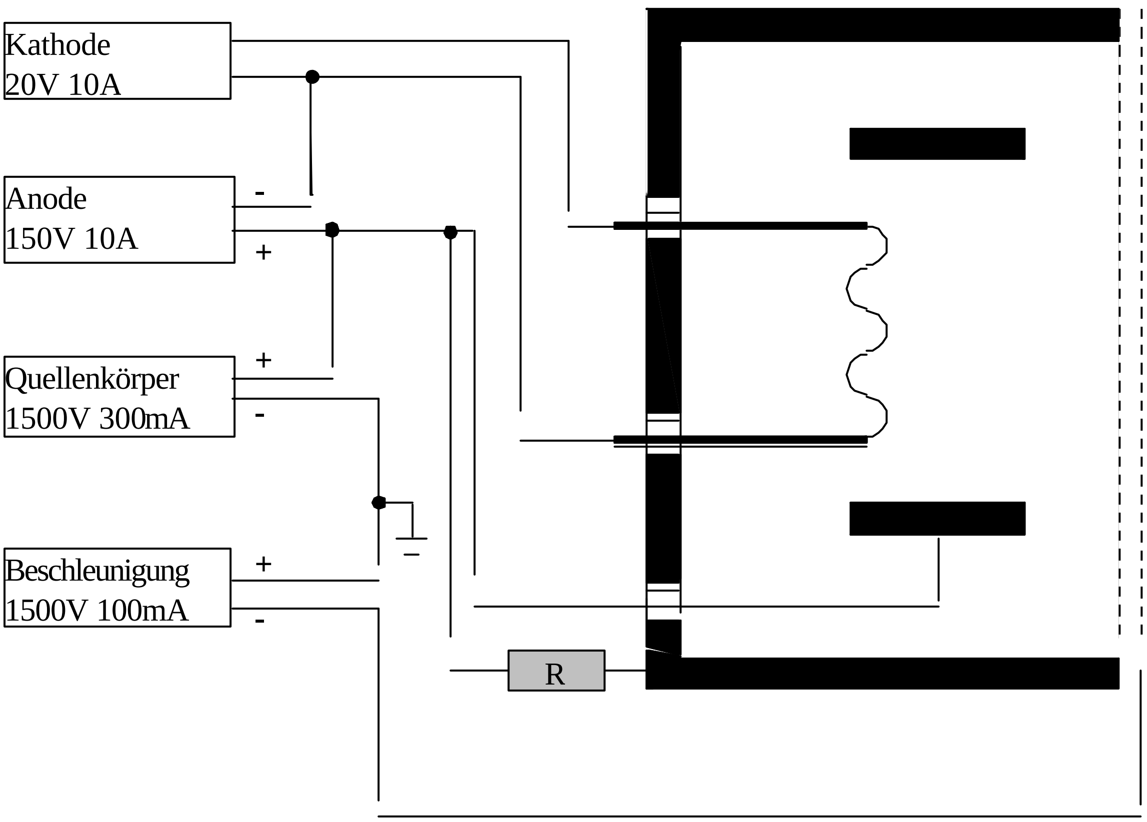


Funktionsweise

Das Arbeitsgas wird über einen Gasflussregler in die Entladungskammer geleitet. Eine geheizte Kathode aus Wolframdraht (Durchmesser 0,3mm) erzeugt durch Glühemission Elektronen, die durch das zwischen Kathode und Anode anliegende Potential (zum Zünden des Plasmas 150V) in Richtung Anode beschleunigt werden und in der Entladungskammer befindliche Atome des Arbeitsgases ionisieren. Zwischen Anode und Kathode wird eine unselbständige Niederdruck-Bogenentladung gezündet, das Plasma füllt die Entladungskammer aus. Die Spannung zwischen Anode und Kathode beträgt dann ca. 30 - 50 V. Es fließt ein Entladungsstrom zur Anode im Bereich von 0,5 - 2,5A. Durch die, um den Anodenring angeordneten Permanentmagnete, bewegen sich die von der Glühkathode emittierten Elektronen auf spiralförmigen Bahnen zur Anode hin. Diese Verlängerung des Elektronenweges erhöht die Ionisierungswahrscheinlichkeit der Gasatome durch Elektronenstoß, wodurch eine hohe Plasmadichte in der Entladungskammer erreicht wird. Die gesamte Entladungskammer einschließlich des Plasmas liegt auf einem gegenüber Massepotential positivem Potential von bis zu 2000 V

Das in der Entladungskammer brennende Plasma bildet zu allen angrenzenden Flächen eine Plasmagrenzschicht aus. Zu dem unmittelbar an die Entladungskammer angrenzenden

Extraktionsgittersystem (bestehend aus Screen- und Acceleratorgitter) diffundieren auf Grund der Potentialverhältnisse hauptsächlich positive Ladungsträger. Diese werden durch die zwischen den beiden Gittern anliegende Potentialdifferenz von bis zu -2000 V abgesaugt (Screengitter liegt annähernd auf Plasmapotential von bis zu +2000 V, Acceleratorgitter auf Massepotential). Darüber hinaus kann an das Acceleratorgitter ein zusätzliches Potential von bis zu -1000 V angelegt werden, so dass die Gesamtpotentialdifferenz zum Absaugen der Ionen aus dem Plasma bis zu 3000 V betragen kann, die Ionenenergie der Ionen des Strahls in eV am Target aber nur der Potentialdifferenz zwischen Screengitter und Massepotential entspricht. Die beiden gegenpolig vorgespannten Gitter bilden ein ionenoptisches System, das neben der Plasmagrenzschicht die Verteilung der Ionen im Strahl bestimmt.
Die Potentialverhältnisse in der Ionenquelle sind aus der folgenden Abbildung ersichtlich.



Technische Voraussetzungen

Vakuumsystem

Die Ionenstrahlquelle erfordert eine Vakuumanlage, die bei einem Gasdurchsatz von ca. 2 sccm/min einen Druck von $\leq 2 \times 10^{-4}$mbar gewährleistet. Die Ionenquelle kann über einen CF 100 Flansch in jeder beliebigen Einbaulage an einer Vakuumkammer montiert werden. Sowohl die elektrische Versorgung als auch die Gasversorgung der Ionenstrahlquelle sind im Basis- bzw. Filamentflansch integriert. Bei Drücken über 5×10^{-4}mbar können zwischen dem Screen- und dem Acceleratorgitter parasitäre Entladungen brennen. Außerdem kommt es zu einer erhöhten Erosion des Acceleratorgitters durch Sputterprozesse, weil es oberhalb von 5×10^{-4} mbar verstärkt zu Ladungsaustauschprozessen kommt. Der Enddruck in der Vakuumkammer sollte um mindestens 2 Größenordnungen unter dem Prozessgasdruck liegen d.h. im Bereich $\leq 5 \times 10^{-6}$mbar.

Gasversorgung

Die Ionenquellen wurden sowohl für die Arbeit mit Inertgasen als auch für reaktive Gase entwickelt. Der Gasfluss durch die Ionenstrahlquelle sollte durch ein Nadelventil oder einen Mass Flow Controller in einem Bereich von 0 bis 10 sccm/min stabil einstellbar sein.

Kühlung

Eine Kühlung der Ionenstrahlquelle ist nicht erforderlich. Um eine Überhitzung der Ionenstrahlquelle und insbesondere des Permanentmagnetsystems als temperaturempfindlichstem Teil zu vermeiden, sollte die im Plasma umgesetzte Leistung (Produkt aus Anodenspannung und Anodenstrom) 100 W nicht übersteigen. Die normale Betriebstemperatur der Ionenstrahlquelle (am Gehäuse) liegt bei etwa 150°C.

Achtung!	Die Vakuumkammer nicht sofort nach Abschalten der Ionenstrahlquelle öffnen! Es empfiehlt sich eine Abkühlzeit von mindestens 30 min.

Vor der Demontage die Ionenstrahlquelle auf Raumtemperatur abkühlen lassen, Verbrennungsgefahr!

Stromversorgung

Für den Betrieb der Ionenstrahlquelle wird folgende Stromversorgung empfohlen:
Stromversorgungen für Kathodenstrom, Anodenspannung und die Stromversorgung für beide Gitter. Die technischen Daten und Anleitung können den zu den Stromversorgungen zugehörigen Anleitungen entnommen werden.

Inbetriebnahme

Kontrollen vor Inbetriebnahme der Ionenstrahlquelle

Vor Inbetriebnahme der Ionenstrahlquelle muss der Anschluss der Kabel für die Stromversorgungen der Ionenstrahlquelle sowie der ordnungsgemäße Sitz der hochspannungsmäßigen Abschirmung der elektrischen Durchführungen in die Vakuumkammer überprüft werden.

- Ionenstrahlquelle niemals ohne Abschirmung der elektrischen Zuleitungen betreiben, ***Hochspannung!***
- Die der Atmosphäre zugewandte Seite der elektrischen Durchführungen für die Ionenstrahlquelle muss mit einer geerdeten Abschirmung gemäß der gültigen Vorschriften beim Umgang mit Spannungen bis 2000 V versehen sein!
- Eine Zugentlastung der Kabel ist vorzunehmen!

Zünden des Plasmas

Die Steuerung des Plasmas erfolgt über das Stromversorgungsgerät. Das Zünden des Plasmas erfolgt in folgenden Arbeitsschritten:
- Einstellen des Arbeitsdruckes der Ionenstrahlquelle über das Gasversorgungssystem (ca. 2×10^{-4} bis 5×10^{-4} mbar)
- Zuschalten des Stromversorgungsgerätes
- Zuschalten des Heizstromes der Glühkathode sowie der Anodenspannung, zwischen Kathode und Anode wird eine Zündspannung von 150V angelegt; der Heizstrom der Glühkathode wird, solange hochgeregelt, bis das Plasma zündet; die Anodenspannung wird auf den eingestellten Sollwert geregelt Achtung! Anodenstrom von 8A nicht überschreiten!
- Zur Stabilisierung des Plasma- und Betriebsbedingungen der Ionenstrahlquelle wird empfohlen, vor Zuschalten des Ionenstrahles das Plasma einige Minuten brennen zu lassen, die Einlaufzeit beträgt zwischen 1 und 10 min und ist um so höher je größer der Entladungsstrom ist sowie nach Wartungsarbeiten zwecks Kathoden- oder Isolatorenwechsels.

Inbetriebnahme des Ionenstrahlbetriebs

Nach einer erneuten Kontrolle des Gasflusses und des Arbeitsdruckes, der nicht über $5x10^{-4}$mbar liegen sollte, wird der Ionenstrahl zugeschaltet. Die Prozessparameter müssen während der gesamten Betriebszeit überwacht und wenn notwendig nachgeregelt werden.

Achtung	Ionenstrahlbetrieb niemals bei Drücken > 5×10^{-4} mbar zuschalten! Eingeschaltete Ionenquelle niemals ohne Überwachung betreiben!

Abschalten der Ionenstrahlquelle

Das Abschalten der Quelle erfolgt in der umgekehrten Reihenfolge. Zur besseren Kühlung der Kathode kann die Gaszufuhr einige Minuten nach Unterbrechung der Stromversorgung abgeschaltet werden.

Betriebsparameter und technische Daten

Parameterfeld der Ionenstrahlquelle

Die Ionenquelle kann in einem breiten Parameterfeld eingesetzt werden, wobei die folgenden Werte für ein Gittersystem mit einem Lochkreisdurchmesser von 40 mm gültig sind. Werden andere Gittersysteme eingesetzt, die einen kleineren Lochkreisdurchmesser besitzen, kann es zu einer Einschränkung oder Verschiebung des Druckbereiches und des Gasdurchsatzes auf Grund der veränderten Leitwerte im Gittersystem kommen.

Parameter	Wertebereich
Druck	1 x 10^{-5} mbar bis 5 x 10^{-4} mbar
Gasdurchsatz	1,5 sccm/min bis 4sccm/min
Anodenspannung	20 V bis 150 V
Beamspannung	100 V bis 2000 V
Acceleratorspannung	50 V bis 1000 V

Technische Daten

Ionenquelle	Quellenmantel Edelstahl
	Entladungskammer Edelstahl
	Grundkörper und Isolatoren Keramik
	Anode Graphit oder Edelstahl
Glühkathode	Wolframdraht Durchmesser 0,3 mm
Magnetsystem	Multipolmagnetfeld, AlNiCo-Permanentmagnete
Gittersystem	Graphit oder Edelstahl
Masse	2 kg

Anschlusswerte

Montage an die Vakuumkammer	standardmäßig vorgesehen ist Montage CF 100 Flansch
Durchführungen	1 x DN 40 KF
Elektroanschluss	MF-ISS 40 220 V, 20 A
Gasanschluss	Swagelok 3mm
Elektrische Anschlusswerte	Kathodenstrom max. 8 A
	Bodyspannnung max. 150 V/0,2 A
	Emissionsstrom max. 500 mA

Wartung

Wartung der Ionenstrahlquelle

Vor Beginn der Wartungsarbeiten alle Stromversorgungskabel abklemmen. Wartungsarbeiten an der Ionenstrahlquelle sind nur im spannungslosen Zustand durchzuführen, Hochspannung!
Ionenstrahlquelle vor der Demontage auf Raumtemperatur abkühlen lassen, Verbrennungsgefahr!
Die Wartung der Ionenstrahlquelle MF-IS 40 beschränkt sich im allgemeinen auf den Wechsel der Glühkathode sowie die Entfernung von losen Schichtflittern aus gesputtertem Material, das sich während des Prozesses auch auf der Ionenstrahlquelle ablagert und in regelmäßigen Abständen entfernt werden sollten.

Wechsel der Glühkathode

Für den Wechsel der Glühkathode durch Abnahme des DN 40KF Deckel möglich. Hierzu ist die Quelle zu belüften. Die beiden Muttern, mit denen die Glühkathode befestigt wird, werden gelöst und die Reste der alten Glühkathode können entfernt werden. Die neue Kathode wird aus 0,3mm dickem Wolframdraht gewickelt und mit den beiden Muttern befestigt.

Reinigung der Ionenstrahlquelle

Entfernung von losen Schichtflittern

Vom Ionenstrahl durch Sputterprozesse vom Target oder Substrat abgetragenes Material lagert sich ebenfalls auf der Ionenstrahlquelle ab. Nach einer gewissen Anzahl von Prozessen erreichen die Ablagerungen eine relativ große Schichtdicke und neigen dazu, insbesondere nach dem Belüften des Systems in Bruchteilen (Flitter) abzuplatzen. Diese Flitter können sich dann auf dem Target oder Substrat ablagern und zu Störungen des Prozesses und zu Kontaminationen an Target und Substrat führen. Deshalb müssen diese Schichtflitter in regelmäßigen Abständen entfernt werden, wobei die Wartungsintervalle von der Art des Prozesses abhängig sind.
Die Entfernung der Schichtflitter kann bei allen metallischen Oberflächen der Ionenstrahlquelle beispielsweise mit Hilfe einer Drahtbürste erfolgen. Zur Reinigung des aus Graphit bestehenden Acceleratorgitters ist ein weicher Pinsel zu verwenden. Im allgemeinen ist nur das dem Target zugewandte Accelerator-Gitter mit gesputtertem Material belegt, so dass eine Demontage des gesamten Gittersystems zu Reinigungszwecken nicht erforderlich ist.

Achtung	Bei der Reinigung des Acceleratorgitters aus Graphit ist sehr vorsichtig zu verfahren, da dieses mechanische Einwirkungen gegenüber empfindlich ist! Sollte eine Demontage des gesamten Gittersystems erforderlich sein, so sind die später beschriebenen Anweisungen zu beachten!

Reinigung der Anode

Wenn große Mengen isolierenden Materials gesputtert werden, so kann dieses Material mit der Zeit die Anode bedecken. Während des Betriebes der Ionenstrahlquelle, d.h. im heißen Zustand, kommt es dadurch meist nicht zu Störungen, da das ablagerte Material dann im allgemeinen leitend genug ist, um einen normalen Betrieb zu ermöglichen. Probleme können allerdings bei der Wiederinbetriebnahme im kalten Zustand auftreten, wenn die Schichten kalt sind und einen hohen elektrischen Widerstand aufweisen. Um einen stabilen Betrieb der Ionenstrahlquelle zu gewährleisten, ist dann eine längere Einlaufzeit (im Extremfalle bis zu 2 Stunden) erforderlich, bis die Schichten bis zu einer Temperatur geheizt sind, wo sie leitend werden (eine Verkürzung der Einlaufzeit ist durch eine höhere Anodenspannung in dieser Phase möglich). In diesem Falle sollte eine Reinigung der Anode (mechanisch, z.B. mit Sandpapier, durch Kratzen oder Glasperlstrahlen) vorgenommen werden. Die Demontage der Ionenstrahlquelle erfolgt dabei durch Abnahme des Basisflansches. Anschließend sollte die Anodenoberfläche mittels Multimeter auf eine gute elektrische Leitfähigkeit überprüft werden. Die Reinigung anderer Teile der Ionenstrahlquellen ist nicht erforderlich (mit Ausnahme der Entfernung von Schichtflittern), da der Entladungsstrom ausschließlich über die Anode fließt.

Demontage, Montage und Justierung des Extraktionsgittersystems

Eine Demontage des Extraktionsgittersystems ist im allgemeinen nur erforderlich, wenn zwischen den Gittern ein Kurzschluss auftritt oder ein mechanischer Schaden am Gittersystem vorliegt. Für einen Kurzschluss zwischen den Gittern gibt es folgende Ursachen:

1. Ein Flitter aus gesputtertem Material kann sich zwischen den Gittern des Extraktionssystems ablagern und zu einem hochspannungsmäßigen Kurzschluss führen.
2. Eine Verschmutzung der Keramikisolatoren zwischen den Gittern mit leitenden Material kann zum gleichen Effekt führen.

In beiden Fällen werden große Ionenströme gemessen, ohne dass die Glühkathode geheizt wird oder ein Anodenstrom fließt.

Achtung	Graphit-Gitter sind empfindlich gegen mechanische Einwirkungen und müssen sehr vorsichtig behandelt werden. Es ist sicherzustellen, dass der Arbeitsplatz frei ist von Werkzeugen und herumliegenden Gegenständen. Es wird empfohlen, bei der Gitterdemontage und -montage fusselfreie Handschuhe zu tragen.

Achtung	Alle Isolatoren und Unterlegscheiben dienen der Einstellung des Abstandes zwischen den verschiedenen Teilen des Extraktionsgittersystems. Deshalb deren Position und Reihenfolge bei der Demontage sorgfältig notieren, um eine sachgemäße Wieder-Montage zu gewährleisten

Die Demontage des Gittersystems wird wie folgt vorgenommen:

- Entfernen des Basis- und Filamentflansches mit den elektrischen Anschlüssen
- Entfernen der drei Muttern am Keramikgrundkörper der Ionenstrahlquelle sowie der elektrischen Zuleitungen
- Herausnehmen des Keramik-Grundkörpers
- Lösen der äußeren Muttern am Extraktionssystem. Unter den Muttern befinden sich Federn.
- Vorsichtiges Herausnehmen der 3 Bolzen
- Abnehmen der Gitter von der Plasmakammer
- Zerlegen des Gittersystems, wobei genau auf Lage und Richtung der Isolatoren sowie auf die Position der Gittermarkierungen zu achten ist!

Reinigen der Gitter:

- Gitter flach auf die Arbeitsfläche legen

Achtung	Gitter müssen ganzflächig aufliegen!

- Gitter auf Ablagerungen von gesputtertem Material, auf Rauhigkeiten und kleine Löcher, die von Überschlägen zwischen den Gittern verursacht werden können, hin untersuchen. Entfernung derartiger Rauhigkeiten durch <u>leichtes</u> Überschleifen mit <u>feinem</u> Sandpapier
- Ablagerungen auf der dem Target bzw. Substrat zugewandten Seite des Acceleratorgitters sind für den störungsfreien Betrieb der Ionenstrahlquelle selbst ohne Bedeutung. Nur leicht abzulösende Schichten (mit feinem Sandpapier oder scharfem Messer für Schichtflitter) entfernen! Stärker am Gitter haftende Materialien nicht entfernen!
- Gitter leicht mit trockenem Stickstoff oder trockener Luft abblasen
- Isolatoren auf eventuelle Schäden und elektrisch leitende Ablagerungen hin untersuchen und gegebenenfalls austauschen, dabei Position des Accelerator-Kontaktes beachten!
- Das Zusammensetzen des Gittersystems sowie dessen Montage an der Ionenstrahlquelle erfolgt in der umgekehrten Reihenfolge, wobei auf exakten Sitz der Isolatoren, der Gittermarkierungen und Kontaktierungen zu achten ist. Die Gitter müssen leicht gegeneinander zu bewegen sein.

Nach dem Zusammensetzen des Gittersystems Montage am Keramik-Grundkörper. Hierzu Muttern und Federn anziehen.

- Elektrische Kontakte herstellen
- Muttern am Keramik-Grundkörper anziehen.

Achtung	Muttern nicht zu fest anziehen!

Ausheizen der Ionenquelle

Die Ionenquelle kann bis zu einer Temperatur von 150°C thermisch belastet werden, da alle Bauteile aus bis zu dieser Temperatur thermisch stabilen Werkstoffen bestehen. Der Quellenkörper wurde aus Edelstahl gefertigt, die Magnethalterung sowie das Gehäuse aus Edelstahl oder Aluminium, die Permanentmagnete aus AlNiCo (Curietemp.= 860°C) und die Kabel bestehen aus Edelstahllitze mit Keramikisolatoren.

Sicherheitshinweise, Notfälle, Fehlerdiagnose

Allgemeine Sicherheitshinweise

- Die Ionenstrahlquelle darf nur von qualifiziertem Fachpersonal oder besonders unterwiesenen Personen bedient werden!
- Jegliche Montage-, Demontage- und Wartungsarbeiten an der Ionenstrahlquelle dürfen grundsätzlich nur in spannungsfreien Zustand erfolgen!
- Bei der elektrischen Installation der Ionenstrahlquelle sind die allgemeinen Bestimmungen für den Umgang mit Spannungen bis 2000 V einzuhalten!
- Bei Verwendung von Reaktivgasen als Arbeitsgas sind bei der Installation der Gaszuführungen sowie während des Prozesses die allgemeinen Richtlinien für den Umgang mit diesen Gasen einzuhalten!

Fehlerdiagnose

Bei Störungen des Betriebes der Ionenstrahlquelle ist bei der Fehlerdiagnose wie folgt vorzugehen:

- Elektrische Anschlüsse überprüfen (atmosphärenseitig und vakuumseitig)
- Überprüfung des Druckes in der Vakuumkammer und des Gasdurchflusses hinsichtlich der Einhaltung des für den Betrieb der Ionenstrahlquelle angegebenen Parameterbereiches (siehe Abschnitt 3), gegebenenfalls Überprüfung der Gaszuleitung zur Ionenstrahlquelle

Nachfolgend aufgelistete Fehler sind im wesentlichen physikalischer Natur oder Fehler des Gesamtsystems (inkl. Vakuumsystem und Gaszuführung) und werden nur teilweise als Fehlermeldung vom Stromversorgungsgerät angezeigt:

Fehler	Mögliche Ursachen	Maßnahmen
Stromversorgung schaltet nicht zu	▪ Kabel nicht angeschlossen ▪ externer Interlock offen	▪ Kabel überprüfen ▪ Interlock überprüfen
Kein Kathodenstrom	▪ Kathode defekt ▪ Sicherung in der Kathodenstromversorgung defekt ▪ Kathodenstromzuführung unterbrochen	▪ Kathode wechseln ▪ Sicherung wechseln ▪ Kathodenstromzuführung überprüfen
Normaler Kathodenstrom kein Anodenstrom, keine Anodenspannung	▪ Sicherung in der Anodenstromversorgung defekt ▪ Kurzschluss zwischen Anode und Kathode	▪ Sicherung wechseln ▪ Überprüfung der Zuleitung für Anode und Kathode
Kathodenstrom und Anodenspannung normal, kein Anodenstrom	▪ Gasdurchfluss zu gering	▪ Erhöhung des Gasdurchflusses, dabei aber Betriebsparameter einhalten
	▪ Anodenstromzuführung unterbrochen	▪ Anodenstromzuführung überprüfen
Kathodenstrom und -Anodenspannung normal, geringer oder – pulsierender Anodenstrom	▪ Gasdurchfluss zu gering	▪ Erhöhung des Gasdurchflusses, dabei aber Betriebsparameter einhalten
	▪ Kohlenwasserstoffartige oder andere Kontaminationen auf der Kathode	▪ Kathode wechseln
	▪ isolierende Schicht auf der Anode	▪ Anode reinigen (durch 1-2 stündliches Ausheizen oder mechanisch)
Keine Beam-Spannung-kein Beam-Strom	▪ defekte Sicherung in der Beam-Stromversorgung	▪ Sicherung überprüfen
	▪ Kurzschluss in den Stromzuführungen für Anode, Kathode, Accelerator	▪ Stromzuführung überprüfen
	▪ Kurzschluss zu Erdpotential	▪ Widerstand zwischen den Gittern überprüfen und diese wenn nötig reinigen
	▪ Schichtflitter zwischen den Gittern	
	▪ leitende Ablagerungen auf Isolatoren im Gittersystem	

Fehler	Mögliche Ursachen	Maßnahmen
Übernormal hoher Ionenstrom bei Anodenstrom und Beamspannung =0	▪ Kurzschluss in den Zuleitungen für Anode, Kathode und Plasmakammergrundkörper	▪ Stromzuführungen überprüfen
	▪ leitende Schichtflitter zwischen den Gittern	▪ Gittersystem reinigen
Übernormal hoher Ionenstrom, der bei Anodenstrom =0 verschwindet oder auf normale Werte absinkt mit sinkender Beamspannung	▪ parasitäres Plasma infolge zu hohen Druckes bzw. Gasdurchflusses	▪ Druck bzw. Gasdurchfluss reduzieren
	▪ defekte Isolation an Stromzuführungen im Vakuum (Glimmentladung sichtbar)	▪ Isolation der Zuleitungen im Vakuum überprüfen
	▪ Plasma in der Gaszuleitung	
Sehr geringer Ionenstrom bei normalem Kathoden- und Anodenstrom und normaler Beamspannung	▪ Accelerator nicht angeschlossen	▪ Zuführung für Accelerator überprüfen
	▪ Sicherung in der Acceleratorversorgung defekt	▪ Sicherung für Accelerator überprüfen (s. Anleitung MPS 3000)
Kein Acceleratorstrom bzw. keine -spannung	▪ Sicherung in der Acceleratorstrom bzw. -spannungversorgung defekt	▪ Gittersystem auf Verunreinigungen überprüfen
	▪ leitende Schichtflitter zwischen den Gittern	
	▪ Sicherung für Accelerator überprüfen	
Zu hoher Acceleratorstrom bei sonst normalen Werten	▪ Kurzschluss in der Accelerator-Stromzuführung	▪ Accelerator-Stromzuführungen überprüfen
	▪ Isolatoren zwischen den Gittern verunreinigt mit leitendem Material	▪ Isolatoren wechseln
	▪ Gitter gegeneinander dejustiert	▪ Gitterjustierung überprüfen (s. Abschnitt 6.1.4)

Danksagung

Herrn Professor Dr. G.K. Wolf gilt mein Dank für die Übernahme der Betreuung dieser Arbeit, seine Unterstützung und Diskussionsbereitschaft in wissenschaftlichen Fragen.

Herrn Professor Dr. H.P. Latscha gilt mein Dank für die seine Unterstützung und die Übernahme des Zweitgutachtens.

Meinen Eltern für ihr Vertrauen in mich.

Meiner Frau, Dipl. chem. Kertin Fiedler-Muck für Ihre Unterstützung und das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Herr Dipl. Phys. Gerhard Frech für die Beratung bei der Konzeption der Ionenquelle sowie die vielen anregenden Unterhaltungen.

Herrn Dr. rer. nat. Dipl. Phys. Hans-Jörg Kersten für seine Mithilfe beim Bau der Vakuumrezipienten und bei seiner Diskussionsbereitschaft.

Frau Dr. rer. nat. Dipl. Chem. Petra Banniza-Fried für ihre Unterstützung und Ihrer Disskusionsbereitschaft.

Herr Dr. rer. nat. Wolfgang Schweitzer für seine Unterstützung bei der Erstellung der Polymermodifikationsproben.

Herr Dipl. chem. Gerhard Peiter für seine Unterstützung und seine Diskussionsbereitschaft.

Herr Dipl. chem. Rainer Münz für seine Unterstützung bei den Erstellung der Clusterproben am Alligator sowie für die Mitentwicklung des Recyclingverfahrens für Schwinquarze.

Der Fa. Degussa für die Bereitstellung von 250g Platin für die Herstellung von Nanocluster.

Herr Dr. rer. nat. Knut Meinart für die Ermöglichung der Augeruntersuchungen.

Herr Dipl. chem. Adalbert Kovacs seine Unterstützung bei der Messung der Kontaktwinkel bei der Polymerbenetzung.

Herr Dipl. Phys. Klaus Beck für die Ermöglichung der Rastertunnelmikroskopieuntersuchungen am Physikalischen Institut der Universität Heidelberg.

Herr Dr. Zharnikov und Herrn Dr. Shaporenko für die Ermöglichung der Röntgenphotoelektronenspektroskopiemessungen am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt, insbesondere Herrn Weiss ohne den viele Entwürfe gescheitert wären.

Den Mitarbeitern der Glastechnischen Werkstatt für Ihre stete Hilfsbereitschaft.

Den Mitarbeitern der elektronischen Werkstatt, insbesondere Herrn Uwe Branschik, der bei der Konzeption der Quellensteuerung mit Rat und Tat zur Seite stand.

[1] Heiz: “Size-selected, supported clusters: the interaction of carbon monoxide with nickel clusters”, *Appl. Phys. A* 67, 621 (1998).

[2] Edel D. *Anal. Chem. 67(7)*, 265A (1995)

[3] SiuzdakG., *Proc. Natl. Acad. Sci.* USA 91(24) 11290(1994)

[4] Meyerson S., *Anal. Chem.* 66(19). 960A (1994)

[5] Goldstein E., *Berl. Ber.* 39 691(1886)

[6] Wien W, *Verhanal Phys. Ges.* 17(1898)

[7] Kaufmann R.L., Heinen H.J., Schurmann L.W. und Wechsung, R.M. *in Microbeam Analysis*, redigiert von Newburg D.E., San Francisco Press, San Francisco, 1979

[8] *Thomson. J.J. Rays of Positive Elektricity and TheirApplication to Chemical Analysis, L*ongrnans Green, London, 1913

[9] Dempster A.J., *Phys.Rev.* 11 316 (1918)

[10] Aston F.W., *Philos. Mag.* 38 707 (1919)

[10] (a) Bambridge K.T. *Phys Rev.* 42,1 (1932);
(b) Bambridge K T. und Jordanien E.B. *Phys.Rev.* 50, 282 *(1936)*

[11] SmytheW.R..Rumbaugh L.H.und West S.S. Phys. Rev.45 724 (1934)

[12] Nier A.O., *Rev. Sci. Instrum.* 11, 252 (1940)

[13] Cameron A.E. und Eggers, D.F. *Rev. Sci. Instrum. 19.605(1948)*

[14] Rosenstock H..M., Wallenstein M.B., Warhaftig A.L., und Eyring H, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 38, 667 (1952)

[15] Marcus R.A..J Chem. *Phys.* 20 359(1952)

(b) Bambridge K T. und Jordanien E.B. *Phys.Rev.* 50, 282 *(1936)*

[11] SmytheW.R..Rumbaugh L.H.und West S.S. Phys. Rev.45 724 (1934)

[12] Nier A.O., *Rev. Sci. Instrum.* 11, 252 (1940)

[13] Cameron A.E. und Eggers, D.F. *Rev. Sci. Instrum. 19.605(1948)*

[14] Rosenstock H..M., Wallenstein M.B., Warhaftig A.L., und Eyring H, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 38, 667 (1952)

[15] Marcus R.A..J Chem. *Phys.* 20 359(1952)

[12] J.I. Brauman, Science 254 (1991), 1277

[13] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brian, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature 318 (1985), 162

[14] S. Iijima, Nature 354 (1991), 56

[15] S. Iijima, T. Ichihashi, Nature 363 (1993), 603

[16] B.I. Yakobson, R.E Smalley, American Scientist, June - July, 1997

[17] Christian Ehmer, PC Professionell 12/1999, 268

[18] R. Kassing, R. K. asmaier, I.W. Rangelow, Phys. Bl. 56, 2 (2000), 31

[19] H. Ibach, Surfaces and Interfaces of Solids, Springer (1992)

[20] A. Rettenberger, P. Bruker, M. Metzler, F. Mugele, Th.W. Matthes, M. Bömisch, J. Boneberg, K. Friemelt, P. Leiderer, Surf. Sci. 402-404 (1998), 409

[21] F. Burmeister, W. Badowsky, T. Braun, S. Wieprich, J. Boneberg, P. Leiderer, Appl. Surf. Sci. 144 (1999), 461

[22] F. Stietz, F. Träger, Phys. Bl. 55, 9 (1999), 57

[23] E. Recknagel, Clusterphysik: Skript zur Vorlesung (1995)
[24] D. M. Kolb, R. Ullmann, T. Will, Science 275 (1997), 1097
[25] D. Briggs, M.P. Seah: *Practical Surface Analysis, Vol. 1, 2 nd edition,* Wiley (1990)
[26] *Meyers Enzyklopädisches Lexikon in 25 Bände*n, Bd. 18, Bibliographisches Institut, Mannheim/Wien/Zürich, Lexikon Verlag 1980
[27] D. Briggs, M.P. Seah: *Practical Surface Analysis, Vol. 1, 2 nd edition,* Wiley (1990)
[28] M. Henzler, W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörper*s, Teubner 1994
[29] D.P. Woodruff, T.A. Delchar: *Modern techniques of surface scienc*e, Band 1, CambridgeUniversity Press 1986
[30] R. Holm und S. Storp: ESCA. Eine Methode zur Bestimmung von Elementen und ihren Bindungszuständen in der Obertfläche von Festkörpern, Analytiker-Taschenbuch Bd. 4, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1984
[31] S. Storp: Chemische Analyse von Oberflächen mit der Photoelektronen-Spektroskopie, Technisches Messen tm, 54. Jahrgang, Heft 9/1987
[32] M. Henzler, W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörper*s, Teubner 1994
[33] M. Henzler, W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörper*s, Teubner 1994
[34] D. Briggs, M.P. Seah: *Practical Surface Analysis, Vol. 1, 2 nd edition,* Wiley (1990)
[35] D.P. Woodruff, T.A. Delchar: *Modern techniques of surface scienc*e, Band 1, Cambridge University Press 1986
[36] *Clam 2 Systems Operating Manual*s, Doc. No. HA010001, Issue 3, VG Microtech,1995
[37] G. Ertl, J. K. uppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, VCH (1985)
[38] J.M. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics, Inc. (1995)
[39] K.L. Mittal, American Society for testing and Materials 5 (1978)
[40] C. Boiziau, G. Lecayon Surf. Interface Anal. 12,475 (1988)
[41] Adamson A.W. Physical Chemistry of Surfaces, Wiley, New York, 483 (1990)
[42] J.E.E. Baglin, Nucl. Instr. And Meth., B39 764 (1989)
[43] Bergmann-Schaefer: *Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd.* 1, 9. Auflage,W. de Gruyter, Berlin, New York (1974)
[44] S. Yamakita at al.: *New method for measurement of contact angle (droplet free vibrationfrequency method*), Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, vol.38, no.5B, May 1999
[45] D. Muck Untersuchungen an durch Gasphasenabscheidung hergestellten katalytisch aktiven Oberflächen, Diplomarbeit, 59 (1997)
[46] D. Muck Untersuchungen an durch Gasphasenabscheidung hergestellten katalytisch aktiven Oberflächen, Diplomarbeit, 62 (1997)
[47] D. Muck Untersuchungen an durch Gasphasenabscheidung hergestellten katalytisch aktiven Oberflächen, Diplomarbeit, 62 (1997)